

(57) 要約:

含珪素特性基を分子内に有する硬化性樹脂と、硬化触媒としてハロゲン化金属及びハロゲン化ホウ素からなる群より選択されるルイス酸又はルイス酸の錯体とを含有し、常温で速硬化する湿気硬化型の硬化性樹脂組成物を開示する。含珪素特性基は、式： $-SiX^1X^2X^3$ 又は $-SiR^1X^1X^2$ （式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 は加水分解性基であり、同一でも異なっても良く、 R^1 は炭素数1～20個の置換若しくは非置換の有機基を示す）で表され、含珪素特性基が $-SiR^1X^1X^2$ である場合は、硬化性樹脂は、更に、ウレタン結合、チオウレタン結合、尿素結合、チオ尿素結合、置換尿素結合、置換チオ尿素結合、アミド結合、スルフィド結合、ヒドロキシル基、第2級アミノ基又は第3級アミノ基である極性要素を分子内に有する。硬化性樹脂と硬化触媒とを別体として二剤型接着剤に構成可能である。

明 細 書

硬化性樹脂組成物及び常温硬化性接着剤

5 技術分野

本発明は、常温において雰囲気中の湿分によって硬化する硬化性樹脂組成物及びそれを含有する湿気硬化型接着剤組成物に関し、より詳細には、含珪素特性基を有する硬化性樹脂に特定の硬化触媒を配合することによって硬化速度が格段に改善され、極めて短時間で硬化することが可能な硬化性樹脂組成物及びそれを含有する湿気硬化型接着剤組成物に関する。

背景技術

接着・結合形成に用いられる硬化性樹脂には様々なものがあり、その硬化形態も樹脂の分子構成によって異なり、熱硬化するものや、触媒や雰囲気中の湿分等との接触によって反応・硬化するものなど、各硬化形態のものが用途に応じて使い分けられる。一般的な接着剤やシーリング材は、常温で硬化する硬化性樹脂を利用したものであり、使用時に硬化反応が開始されるように、樹脂の提供形態や使用方法が工夫される。例えば、湿気硬化型樹脂は、密封容器で周囲から遮断された状態で提供されて雰囲気との接触により硬化反応が進行し、成分同士の接触により容易に硬化反応が進行するものは、成分同士が分離されるように二液型に構成して提供される。

分子内に加水分解性シリル基等の含珪素特性基を有する樹脂は、雰囲気中の湿分との反応による硬化の観点から、湿気硬化性樹脂としての利用が研究されている。

- 例えば、特開平 1 1 - 1 6 3 5 号公報には、湿気硬化性粉体塗料用の硬化性樹脂として加水分解性シリル基を有する樹脂を用いることが開示されている。この粉体塗料は、加熱により加水分解反応を促進する熱潜在性触媒を含有し、粉末状の硬化性樹脂が加熱により溶融すると共に硬化して塗膜が形成される。従って、常温では反応せずに安定に保存される。また、上記と同様のメカニズムを応用したスラッシュ成形材料が特開平 1 1 - 2 2 8 8 3 3 号公報に開示される。この文献では、表面を加水分解性シラン化合物で処理した粉末状熱可塑性ポリウレタン樹脂と、一定温度でシリル基の加水分解反応を促進する熱潜在触媒とを含有する樹脂組成物を加熱した金型で成形し、粉体の溶融及び湿気による表面架橋が進行する。
- 15 他方、常温で硬化する接着剤やシーリング材の硬化性樹脂として加水分解性シリル基を有する樹脂を用いることも試みられている。この場合、硬化性樹脂は常温で液状であり、雰囲気中の湿分による加水分解反応が触媒によって促進されて樹脂が硬化する。

- このような常温硬化型の用途において加水分解性シリル基等の含珪素特性基を有する硬化性樹脂を用いる場合の硬化触媒として、従来、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート等の有機錫化合物が汎用されており、特に、含珪素特性基を有する硬化性樹脂として特許第 3 0 3 0 0 2 0 号公報に記載するようなシリル化ウレタン系樹脂を用いた場

合には、有機錫化合物を配合することによって硬化速度の比較的速い硬化性樹脂組成物を得ることができる。

上記の有機錫化合物以外には、含珪素特性基を有する硬化性樹脂の硬化触媒として、有機酸及びアミン化合物がよく知られている。

- 5 上記のような含珪素特性基を有する硬化性樹脂を用いた従来の接着剤及びシーリング材は、硬化速度が遅く、より速く硬化するものが望まれている市場のニーズに応えるために、硬化速度を上げる改善が試みられている。

- しかし、硬化速度を上げるために硬化触媒である有機錫化合物を多量
10 に配合すると、貯蔵安定性が低下したり、重金属である錫化合物の含有量が増えるために危険性・有害性が高くなったりするという別の問題が起こる。また、ポリウレタン系あるいはポリエステル系等の加水分解性基を含有するプラスチックに対する接着剤又はシーリング材として用いる場合、硬化性樹脂に配合された有機錫化合物がプラスチックを劣化さ
15 せてしまう恐れがあるため、有機錫化合物等を多量に配合することは問題となる。

また、硬化触媒として有機酸やアミン化合物を用いた場合も、含珪素特性基を有する硬化性樹脂の硬化速度は遅い。このため、有機酸やアミン化合物は助触媒として使用されているのが実情である。

- 20 本発明は、上記の課題を解決し、含珪素特性基を有する硬化性樹脂を用いて、常温で湿分により硬化し、その硬化速度が極めて速い硬化性樹脂組成物、及び、それを含有する湿気硬化型接着剤組成物を提供することを目的とする。

発明の開示

上記の目的を達成するために、本発明の一態様によれば、硬化性樹脂組成物は、式： $-SiX^1X^2X^3$ （式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 は加水分解性基であり、同一でも異なっても良い）で表される含珪素特性基を分子内に有する硬化性樹脂と、ハロゲン化金属化合物及びハロゲン化ホウ素化合物からなる群より選択されるルイス酸又は該ルイス酸の錯体とを含有する。

また、本発明の他の態様によれば、硬化性樹脂組成物は、式： $-SiR^1X^1X^2$ （式中、 X^1 、 X^2 は加水分解性基であり、同一でも異なっても良く、 R^1 は炭素数1～20個の置換若しくは非置換の有機基を示す）で表される含珪素特性基と、ウレタン結合、チオウレタン結合、尿素結合、チオ尿素結合、置換尿素結合、置換チオ尿素結合、アミド結合、スルフィド結合、ヒドロキシル基、第2級アミノ基及び第3級アミノ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の極性要素とを分子内に有する硬化性樹脂、及び、ハロゲン化金属化合物及びハロゲン化ホウ素化合物からなる群より選択されるルイス酸又は該ルイス酸の錯体を含有する。

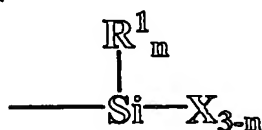
上記硬化性樹脂組成物は雰囲気中の湿気などの湿分との接触により常温で速硬化する。

更に、本発明の一態様によれば、常温硬化性接着剤は、式： $-SiX^1X^2X^3$ （式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 は加水分解性基であり、同一でも異なっても良い）で表される含珪素特性基を分子内に有する硬化性樹脂と、ハロゲン化金属化合物及びハロゲン化ホウ素化合物からなる群より選択されるルイス酸又は該ルイス酸の錯体とを有する。

上記常温硬化性接着剤は、使用時に混合される二剤からなり、前記硬化性樹脂と、前記ルイス酸又はルイス酸の錯体とが別体として前記二剤の各々に配されるように構成することができる。

5 発明を実施するための最良の形態

官能基 X (X は、加水分解性基) が珪素に直接結合した含珪素特性基 (下記式 (1) 参照) を有する硬化性樹脂を、常温で硬化させる接着剤やシーリング材として使用する場合、溶剤を用いることなく接着面又は封止面へ均一に塗布可能であるためには、常温で液状、つまり、流動性
10 又は変形性を有する硬化性樹脂が用いられる。この際、硬化性樹脂の硬化速度を高めるためには、含珪素特性基の反応性や、含珪素特性基の加水分解反応を促進する触媒について検討する必要がある。



.... (1)

15 (但し、式 (1) 中、X は加水分解性基を、R¹ は炭素数 1 ~ 20 個の置換若しくは非置換の有機基を、n は 0, 1 又は 2 を、それぞれ示す。)

本願発明者らは、常温での硬化速度を高めるために、含珪素特性基を有する常温で液状の硬化性樹脂に硬化触媒として様々な物質を配合してその有効性を検討したところ、一定の条件を満たす場合に、特定のルイ
20 ス酸及びその錯体が硬化触媒として有効であり、液状の硬化性樹脂に常温で作用して極めて速く硬化させることを見出した。ルイス酸化合物は、加熱硬化性のエポキシ樹脂の硬化触媒として著名である (例えば、特開平 2 - 2 5 1 2 7 4 号公報、特開平 2 - 2 2 8 3 7 6 号公報参照) が、

上記式（１）において n が 1 以上である場合、つまり、含珪素特性基の加水分解性基が 2 個（2 官能性）以下である場合には、触媒による反応促進は殆ど見られず、液状の硬化性樹脂は極めて硬化し難い。しかし、 n が 0 の場合、つまり、加水分解性基が 3 個（3 官能性）の場合についてのみ、特定のルイス酸又はその錯体が硬化触媒として極めて有効に機能し、液状の硬化性樹脂は短時間で硬化する。2 官能性の含珪素特性基を有する樹脂に比べて、3 官能性の含珪素特性基を有する樹脂の方が速く硬化する傾向があることは公知であるが、特定のルイス酸又はその錯体を触媒とする場合は、上述の傾向とは明らかに異なり、2 官能性基と 3 官能性基との差は極端である。つまり、従来の錫化合物触媒を用いた場合に比べてルイス酸又はその錯体を用いた場合の方が格段に硬化が速く、3 官能性の含珪素特性基とルイス酸又はその錯体との組み合わせにおいて特有な現象である。本発明において用いるルイス酸は、ハロゲン化金属又はハロゲン化ホウ素であり、このようなルイス酸及びその錯体は、含珪素特性基の官能基との協働作用により前記加水分解性基の加水分解を促進し、脱離性が高まってシリル基同士のカップリング反応が進行し、硬化性が飛躍的に高まるものと考えられる。

本願発明者らは、上記ルイス酸又はその錯体を触媒とした時に含珪素特性基の加水分解及び架橋の反応性を高めるもう 1 つの手法として、含珪素特性基を有する硬化性樹脂に極性要素を導入することが有効であることを見出した。つまり、硬化性樹脂は、含珪素特性基に加えて、極性要素として、ウレタン結合、チオウレタン結合、尿素結合、チオ尿素結合、置換尿素結合、置換チオ尿素結合、アミド結合、スルフィド結合、ヒドロキシル基、第 2 級アミノ基、第 3 級アミノ基などの結合又は基を

分子内に有すると、上記ルイス酸又はその錯体を触媒として用いた時の硬化性が改善される。特に、極性要素として、ウレタン結合、置換尿素結合又は第3級アミノ基を有する硬化性樹脂を用いた場合には、硬化速度の極めて速い硬化性樹脂組成物を得ることができる。この理由は、これらの結合又は基の、とりわけ孤立電子対を有する窒素原子又は酸素原子と、硬化触媒、つまり、ルイス酸又はその錯体との電子的な配位などによって、硬化性樹脂の分子近傍に硬化触媒が局在化し易くなり、含珪素特性基の反応が活性化されるためと推測される。極性要素の導入による速硬化性の向上は、含珪素特性基の官能数に関わらず見られるが、2官能性の場合に比べて3官能性の場合の方が硬化速度の向上が飛躍的に大きい。

本発明は上記の知見に基づいて成され、本発明の硬化性樹脂組成物は、含珪素特性基を有する硬化性樹脂（A）と、ハロゲン化金属及びハロゲン化ホウ素からなる群より選択されるルイス酸又はその錯体である硬化触媒（B）とを基本成分とする。更に、硬化性樹脂（A）の硬化性を改善可能な要素として、アミノシラン化合物（C）及び第2硬化触媒（D）を必要に応じて加えることができ、接着性を向上させる要素として、メルカプトシラン化合物（E）を加えることができる。また、各種添加剤や充填材の配合も許容され、用途に応じて必要な添加成分を使用できる。更に、硬化性樹脂（A）と硬化触媒（B）とを別体として二液型の湿気硬化型接着剤として提供しても良い。また、本発明に係る硬化性樹脂（A）及び硬化触媒（B）の組み合わせを、他の硬化性化合物及びその硬化剤の組み合わせと合わせて二液型の湿気硬化型接着剤に構成することもできる。

硬化性樹脂（A）と硬化触媒（B）との混合物は、湿気などの水分と接触しない限り安定であり、湿気に接触することにより速やかに硬化するので、外気から遮断された密封状態で硬化性樹脂組成物として安定に保存でき、接着剤等として安全に提供できる。硬化性樹脂（A）と硬化触媒（B）との混合物を密封状態で養生すると混合物の速硬化性が更に向上する場合もある。この場合、養生中の速硬化性の向上は、養生時間によって増加し、温度上昇によって早まる。

以下に、本発明に係る硬化性樹脂組成物及び硬化性樹脂接着剤を構成する各成分について詳細に説明する。

10 I. 硬化性樹脂（A）

本発明における硬化性樹脂（A）は、分子内に、前記式（1）における n が 0 又は 1 である含珪素特性基を少なくとも 1 つ有する。つまり、式： $-\text{SiX}_3$ 又は $-\text{SiR}^1(\text{X})_2$ （式中、 X は加水分解性基を示し、 R^1 は炭素数 1 ～ 20 個の置換若しくは非置換の有機基を示す）で表される加水分解性シリル基である含珪素特性基を有する。上記式の X で示される基は加水分解性基であり、加水分解性基の具体例としては、ハロゲン基、ハイドライド基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などが挙げられる。これらの中でも、高反応性及び低臭性などの点から、アルコキシル基が最も好ましい。尚、本発明において、含珪素特性基の 2 つ又は 3 つの基 X は互いに異なっても良く、含珪素特性基を表す上記式は、正確には、 $-\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ 又は $-\text{SiR}^1\text{X}^1\text{X}^2$ （式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 は加水分解性基を示し、同一でも異なっても良く、 R^1 は炭素数 1 ～ 20 個の置換若しくは非置換の有機基を示す）

となる。以下において、含珪素特性基の加水分解性基をXで表している場合は、3官能性と2官能性とを区別化する主旨で便宜的に X^1 , X^2 , X^3 をまとめてXで表記するものであって、互いに異なることもあるものとする。

- 5 硬化性樹脂(A)は、含珪素特性基として $-SiX_3$ 及び $-SiR^1(X)_2$ の両方の基を分子中に有してもよく、又、 $-SiX_3$ を有する分子と $-SiR^1(X)_2$ を有する分子との混合であっても良い。又、含珪素特性基の全てが $-SiX_3$ 又は $-SiR^1(X)_2$ である必要はなく、前記式
- (1)においてnが2である $-Si(R^1)_2X$ を部分的に含んでいても
- 10 良い。含珪素特性基として $-SiX_3$ はなく $-SiR^1(X)_2$ を有する場合は、前述したように、硬化性樹脂(A)が分子内に更に前述の極性要素を有することが要件となる。含珪素特性基として $-SiX_3$ を有する分子と、含珪素特性基が $-Si(R^1)_2X$ であり極性要素を有する分子とを含有してもよい。つまり、3官能性含珪素特性基を有する樹脂と2
- 15 官能性含珪素特性基及び極性要素を有する樹脂との混合物も使用可能である。

好適な常温硬化接着剤やシーリング材を構成するために、硬化性樹脂(A)は、常温で液状であり、粘度(23℃)が50~600,000 mPa・s程度であることが好ましい。数平均分子量は、500~10

20 0,000程度であることが好ましく、500~50,000程度であることが特に好ましい。

極性要素を有しない硬化性樹脂(A)は、含珪素特性基として $-SiX_3$ を有し、その主鎖骨格によって、オキシアルキレン重合体(A1)、

飽和炭化水素系重合体（A2）、ビニル重合体（A3）等に分類することができる。

オキシアルキレン重合体（A1）に属する硬化性樹脂（A）は、特公昭45-36319号、同46-12154号、同49-32673号、
5 特開昭50-156599号、同51-73561号、同54-6096号、同55-82123号、同55-123620号、同55-125121号、同55-131022号、同55-135135号、同55-137129号の各公報等に提案されている一般に変成シリコーンと呼ばれる樹脂である。

10 上記オキシアルキレン重合体（A1）を製造する方法としては、アルケニル基を有するポリオキシアルキレンのアルケニル基に、分子内に上記含珪素特性基を有する水素化シリコン化合物を付加反応させる方法、
あるいは、アルケニル基を有するポリオキシアルキレンのアルケニル基に、分子内にメルカプト基と上記含珪素特性基を有するメルカプトシラ
15 ン化合物のメルカプト基をラジカル付加反応させる方法がよく知られている。

上記オキシアルキレン重合体（A1）は市販されており、本発明ではそれらを用いることができる。使用可能な市販品として、鐘淵化学工業社製製品（商品名：S203、S303、S810、SAT010、S
20 AT030、SAT070、SAT200、SAT350、SAT400、S203、S810、MA903、MA904、MAX923、S911、S943、EST200、EST250、ESX280、SAT070、SAX720、SAX725、SAX770、MA430、MA440、MA440A、MA447、MAX610）、旭硝子社製

製品（商品名：ES-S2410、ES-S2420、ES-S3430、ES-S3630、ES-GX3440ST）等が挙げられる。

飽和炭化水素系重合体（A2）に属する硬化性樹脂（A）は、例えば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特許公報第2512468号、特開昭64-22904号、特許公報第2539445号等に記載される反応性シリル基含有飽和炭化水素系重合体、鐘淵化学工業社製製品（商品名：エピオンシリーズ）、デグサジャパン社製製品（商品名：VESTOPLAST206）等があげられる。

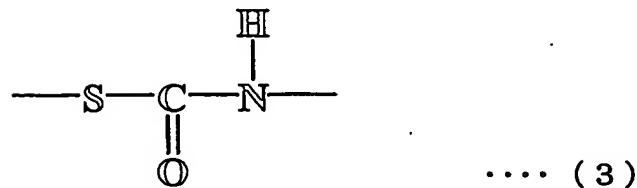
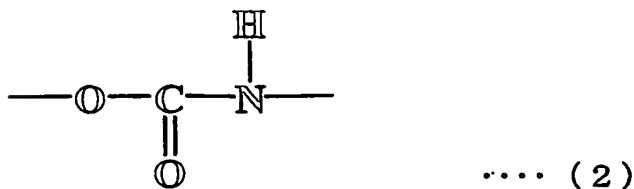
ビニル重合体（A3）に属する硬化性樹脂（A）としては、例えば、特開平9-272715号、特開平9-272714号、特開平11-080249等、特開平11-080250等、特開平11-005815等、特開平11-116617等、特開平11-116606等、特開平11-080571等、特開平11-080570等、特開平11-130931等、特開平11-100433等、特開平11-116763等、特開2003-82192等、特開2003-119339号、特開2003-171416号、特開2003-246861号、特開2003-327852号、特開2003-327620号、特開2004-002835号等に記載される反応性シリル基含有ビニル重合体、東亜合成社製の反応性可塑剤製品XPRシリーズ（商品名：XPR-15、XPR-22）、綜研化学社製製品（商品名：アクトフローAS-300、アクトフローAS-301、アクトフローASM-4001）、鐘淵化学工業社製製品（商品名：SA100S）等が挙げられる。

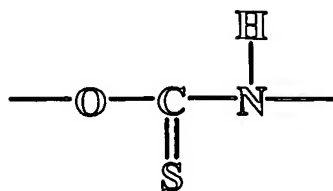
本発明における硬化性樹脂（A）が分子内に極性要素を有すると、硬

化触媒（B）であるルイス酸又はその錯体と硬化性樹脂（A）の含珪素特性基との相互作用が強化されるので、この場合の含珪素特性基は—SiX₃及び—SiR¹（X）₂のいずれでもよい。但し、硬化性樹脂（A）が分子内に極性要素と式：—SiX₃で表される含珪素特性基との双方

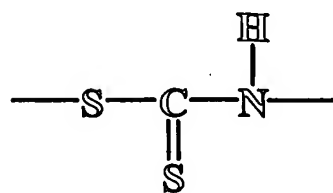
5 を有する場合、最も硬化速度が速くなる。

本発明の硬化性樹脂（A）が分子内に有する極性要素として、ウレタン結合、チオウレタン結合、尿素結合、チオ尿素結合、置換尿素結合、置換チオ尿素結合、アミド結合、スルフィド結合、ヒドロキシル基、第2級アミノ基及び第3級アミノ基が有効であり、これらから選ばれる少
 10 なくとも一種の結合又は基を有し、複数種の結合又は基を有してもよい。
 より具体的には、上記極性要素は、下記式（2）に表されるウレタン結合、下記式（3）～（5）に表されるチオウレタン結合、下記式（6）に表される尿素結合、下記式（7）に表されるチオ尿素結合、下記式（8）に表される置換尿素結合、下記式（9）に表される置換チオ尿素結合、
 15 下記式（10）に表されるヒドロキシル基、下記式（11）に表される第2級アミノ基及び下記式（12）に表される第3級アミノ基で表されるものが含まれる。



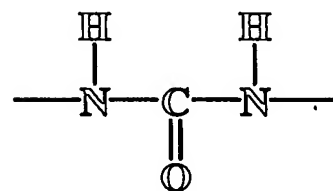


.... (4)

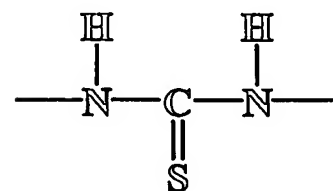


.... (5)

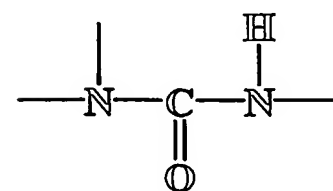
5



.... (6)

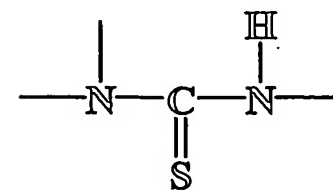


.... (7)

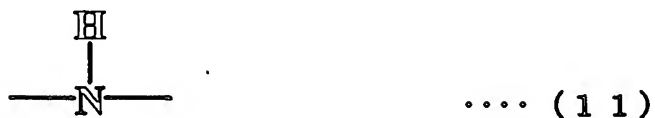


10

.... (8)



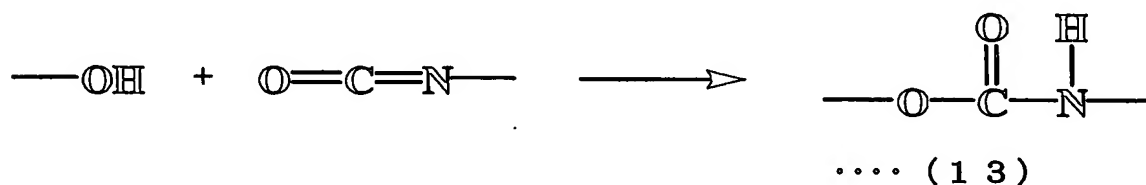
.... (9)



5



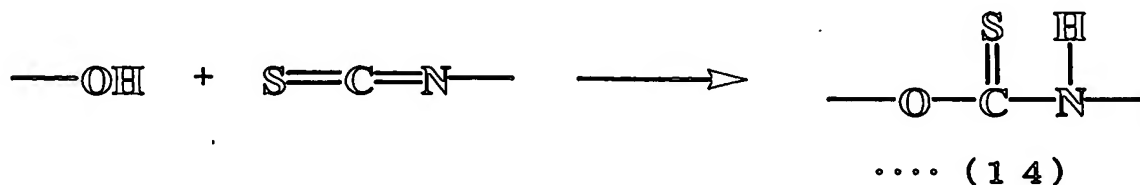
上記極性要素は、以下の反応によって生成するものを含む。具体的には、ウレタン結合は、ヒドロキシル基とイソシアネート基との反応によって生成する基が含まれる。ウレタン結合が生成する反応スキームの一例を下記式(13)に示す。



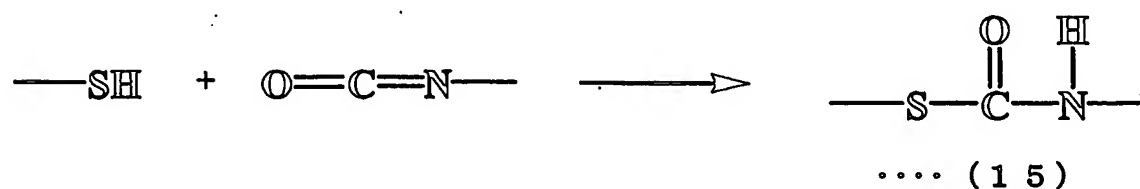
15 チオウレタン結合は、ヒドロキシル基とイソチオシアネート基との反応(反応a)、メルカプト基とイソシアネート基との反応(反応b)によって生成する基、あるいはメルカプト基とイソチオシアネート基との反応(反応c)によって生成する結合を含む。一般的には、反応aによって生成するチオウレタン基をチオカルボニルタイプのチオウレタン、反

20 応bによって生成するチオウレタン基をチオエステルタイプのチオウレタンと呼ぶことがあるが、本願では反応a～cによって生成する基を総

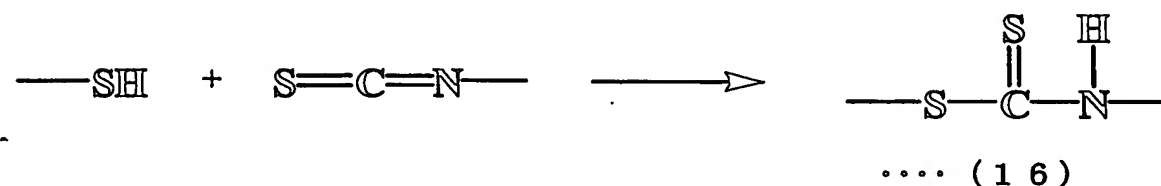
じてチオウレタン結合と称する。チオウレタン結合が生成する反応スキームの一例を下記式(14)～(16)に示す。



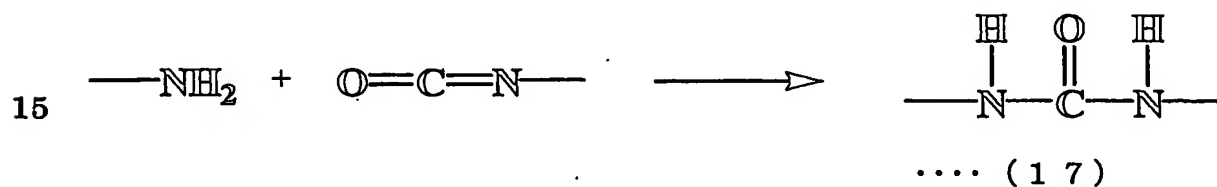
5



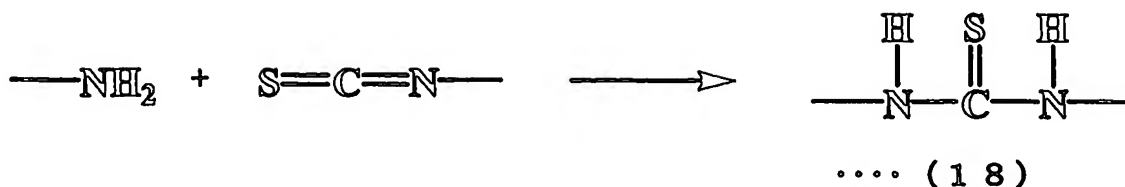
10



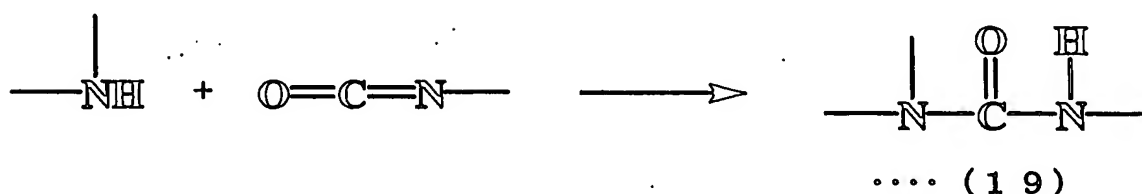
尿素結合は、第1級アミノ基とイソシアネート基との反応によって生成する結合を含む。尿素結合が生成する反応スキームの一例を下記式(17)に示す。



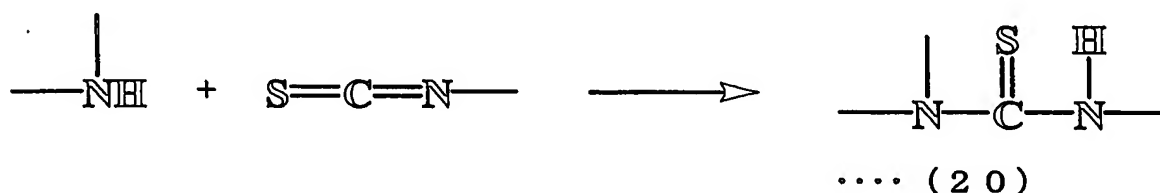
チオ尿素結合は、第1級アミノ基とイソチオシアネート基との反応によって生成する結合を含む。チオ尿素結合が生成する反応スキームの一例を下記式(18)に示す。



置換尿素結合は、第2級アミノ基とイソシアネート基との反応によって生成する結合を含む。置換尿素結合が生成する反応スキームの一例を
5 下記式(19)に示す。

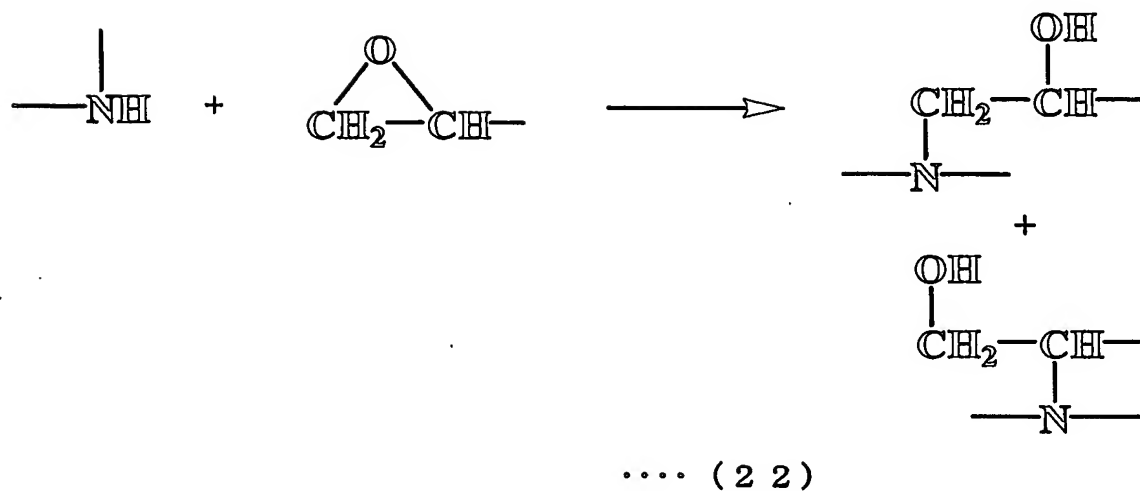
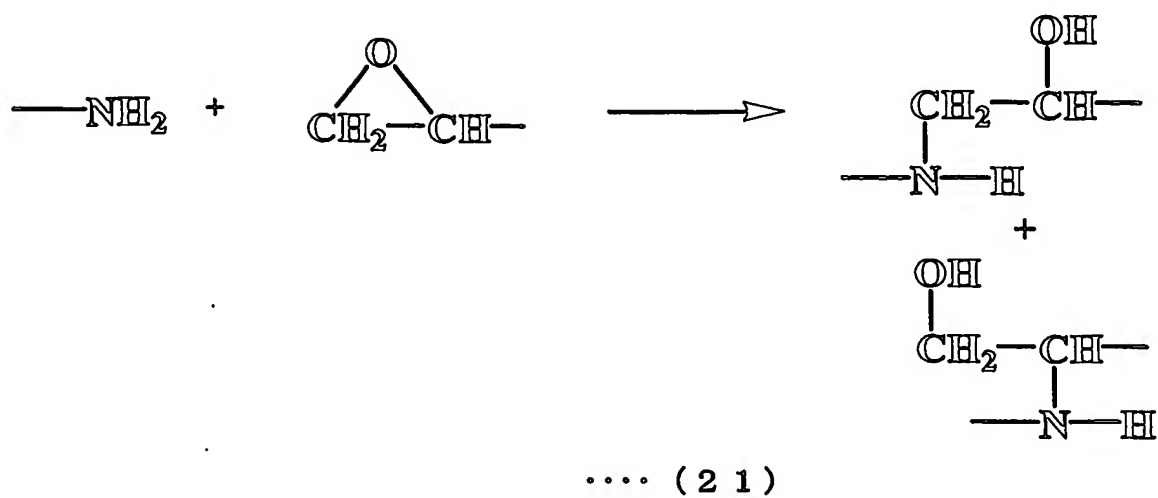


置換チオ尿素結合は、第2級アミノ基とイソチオシアネート基との反応によって生成する結合を含む。置換チオ尿素結合が生成する反応スキ
10 ームの一例を下記式(20)に示す。

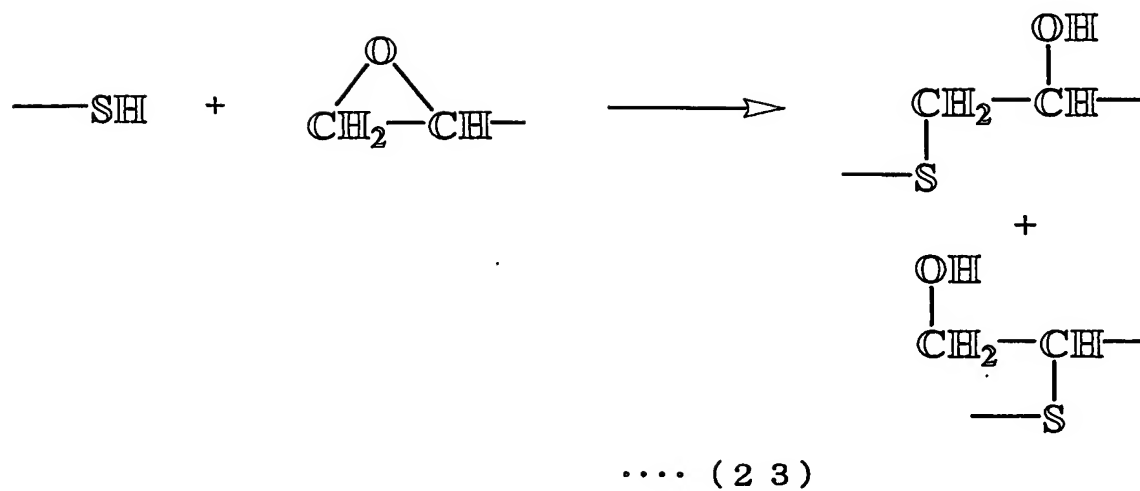


ヒドロキシル基は、エポキシ基と第1級アミノ基、第2級アミノ基、
メルカプト基、ヒドロキシル基及び／又はカルボキシル基との反応によ
15 って生成する基を含む。ヒドロキシル基が生成する反応スキームの一例
を下記式(21)～(25)に示す。

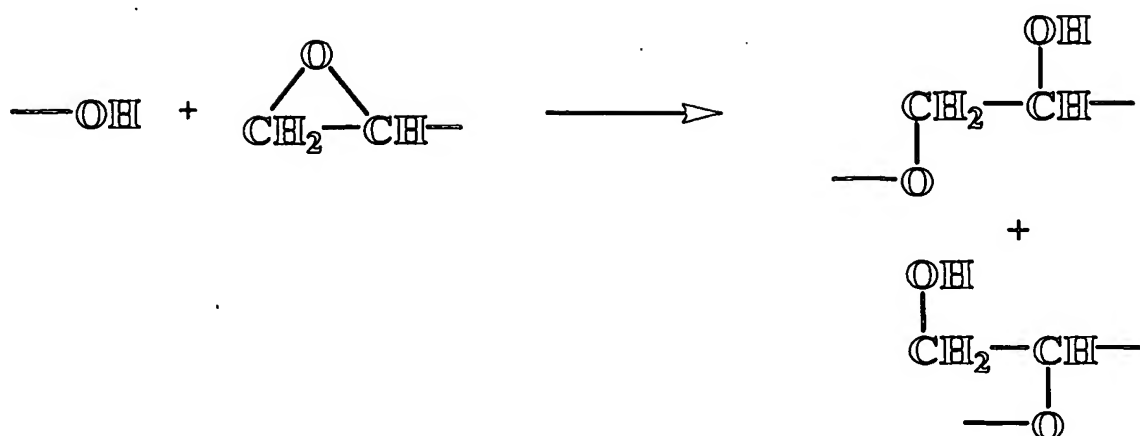
17



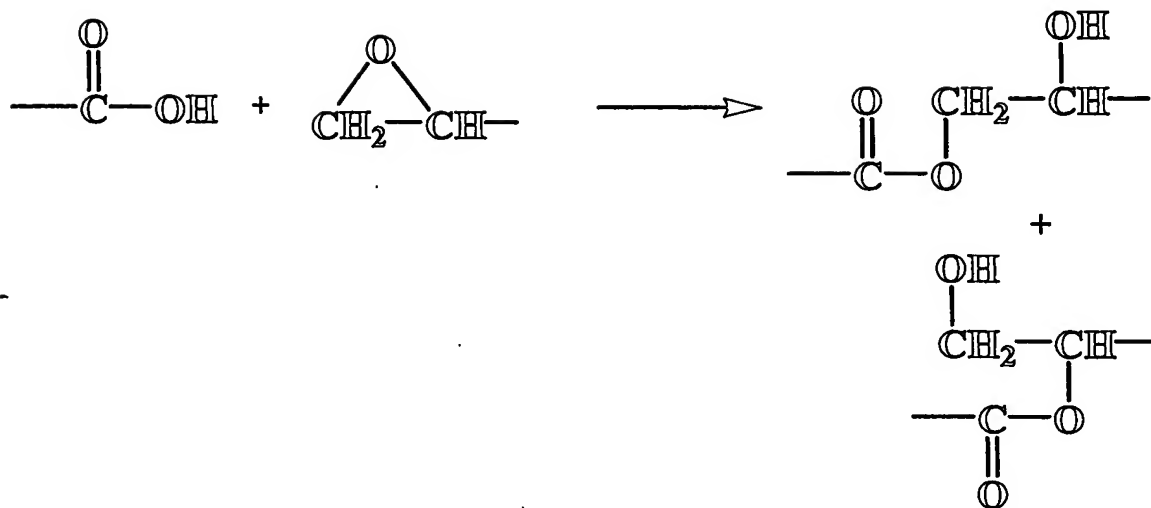
5



18



.... (24)

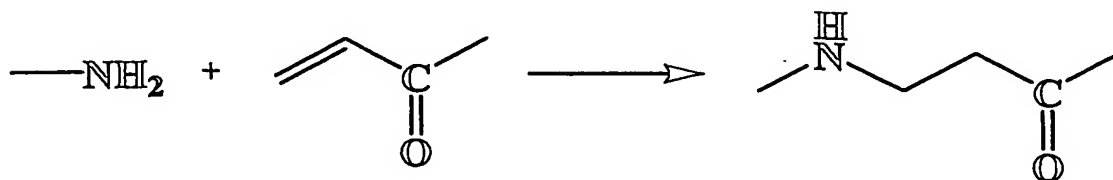


5

.... (25)

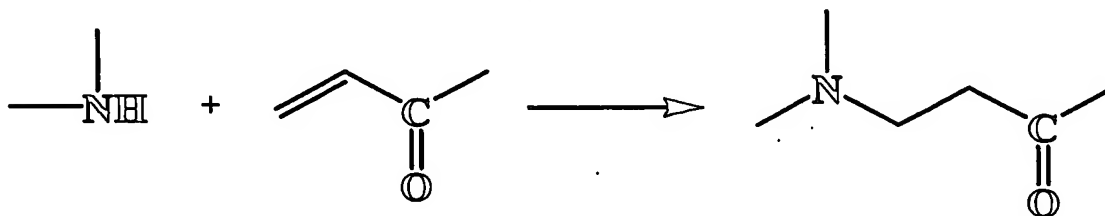
第2級アミノ基は、第1級アミノ基とそのアミノ基に対して等量の α ， β -不飽和カルボニル化合物及び／又はアクリロニトリル系化合物との反応によって生成する基を含む。第2級アミノ基が生成する反応スキームの一例を下記式(26)に示す。

10



.... (26)

第3級アミノ基は、第1級アミノ基とそのアミノ基に対して2倍等量の α , β -不飽和カルボニル化合物及び／又はアクリロニトリル系化合物との反応によって生成する基を含む。第3級アミノ基が生成する反応スキームの一例を下記式(27)に示す。



.... (27)

上述の含珪素特性基を有する硬化性樹脂(A)は、公知の方法を利用して製造することができ、製造方法は特に限定されない。具体的には、
 10 例えば、末端がアルケニル化された重合体にヒドロシラン化合物を付加させる方法(特公昭45-36319号、同46-12154号、同49-32673号、特開昭50-156599号、同51-73561号、同54-6096号、同55-82123号、同55-123620号、同55-125121号、同55-131022号、同55-135135号、同55-137129号、特公昭46-12154号、
 15 特公平4-69659号、特公平7-108928号、特許公報第2512468号、特開昭64-22904号、特許公報第2539445号の各公報)、末端がアルケニル化された重合体にメルカプトシラン化合物をラジカル付加させる方法(特開昭55-137129号公報)、含珪
 20 素特性基を有する開始剤を用いて重合を開始する方法、含珪素特性基を有する連鎖移動剤を用いて重合する方法、含珪素特性基を有する共重合性モノマーを用いて重合と同時に含珪素特性基を導入する方法(例えば、

特開昭 54-123192 号公報、特開昭 57-179210 号公報、
特開昭 59-78220 号公報、特開昭 60-23405 号公報) や、
アルケニル基を有するビニル重合体を合成してヒドロシリル化によって
含珪素特性基を導入する方法(例えば、特開昭 54-40893 号公報、
5 特開平 11-80571 号公報)、アミノシラン化合物等を用いてウレタ
ンプレポリマーに含珪素特性基を導入する方法(例えば、特開平 11-
100427 号公報、特開 2000-143757 号公報、特開 200
0-169544 号公報、特開 2002-212415 号公報、特開 2
004-123900 号公報、特開 2004-123901 号公報、特
10 許第 3030020 号公報、特許第 3295663 号公報、特許第 33
13360 号公報、特許第 3317353 号公報、特許第 335001
1 号公報) 等の公知の方法が挙げられる。本願では、上記以外の硬化性
樹脂 (A) の製造方法も記載する。

また、極性要素 (ウレタン結合、チオウレタン結合、尿素結合、チオ
15 尿素結合、置換尿素結合、置換チオ尿素結合、アミド結合、スルフィド
結合、ヒドロキシル基、第 2 級アミノ基及び第 3 級アミノ基) を有する
硬化性樹脂 (A) も公知の方法を利用して製造でき、製造方法は特に限
定されない。前記式 (13) ~ (27) のような複数の原料を化学反応
させる際に生成する連結基として上記極性要素を導入してもよいし、予
20 め上記極性要素を含有する化合物を反応させて硬化性樹脂を製造しても
よい。また、両方法を利用して上記極性要素を複数種含む硬化性樹脂 (A)
を製造してもよい。

含珪素特性基及び極性要素の両方を含有する上記硬化性樹脂 (A) は、
上記を勘案して適宜従来方法を利用して製造でき、製造方法は限定され

ない。代表的な例として、以下のような製造方法が挙げられる。

少なくとも1個の含珪素特性基と少なくとも1個のウレタン結合又はチオウレタン結合とを有する硬化性樹脂 (A a) の製造方法

- ヒドロキシル基を有する樹脂 (R a) 又はカルボキシル基を有する樹脂 (R f) を用いて、下記 1)~5) の製法により、含珪素特性基とウレタン結合又はチオウレタン結合とを有する硬化性樹脂 (A a) が製造できる。以下で使用する原料が、ウレタン結合又はチオウレタン結合以外の極性要素を分子内に有すると、硬化性樹脂 (A) に極性要素を重複して導入可能である。
- 10 1) 樹脂 (R a) のヒドロキシル基に、含珪素特性基とイソシアネート基又はイソチオシアネート基とを有する化合物 (C C) のイソシアネート基又はイソチオシアネート基を反応させる製法。
- 15 2) 樹脂 (R a) のヒドロキシル基にポリイソシアネート化合物 (z) のイソシアネート基を反応させたイソシアネート基含有化合物 (合成物 (R a - z)) に、イソシアネート基及びイソチオシアネート基と反応しうる官能基 (例えば、第1級アミノ基、第2級アミノ基、ヒドロキシル基及びメルカプト基) と含珪素特性基とを有する化合物 (C A) を反応させる製法。
- 20 3) 樹脂 (R a) のヒドロキシル基に、アルケニル基とイソシアネート基又はイソチオシアネート基とを有する化合物 (C B) のイソシアネート基又はイソチオシアネート基を反応させ、得られるアルケニル基含有化合物 (合成物 (R a - B)) のアルケニル基に、含珪素特性基及びメルカプト基を有するメルカプトシラン化合物 (e) 又は (f) のメルカプト基を反応させる製法。

4)樹脂 (R a) のヒドロキシル基に、アルケニル基とイソシアネート基又はイソチオシアネート基とを有する化合物 (C B) のイソシアネート基又はイソチオシアネート基を反応させ、得られるアルケニル基含有化合物 (合成物 (R a - B)) のアルケニル基に、ヒドロシリル化反応によってヒドロシラン化合物 (g) を付加させる製法。

5)カルボキシル基を有する樹脂 (R f) のカルボキシル基に、化合物 (C C) のイソシアネート基又はイソチオシアネート基とを反応させる方法。

上記製法 1) の樹脂 (R a) と化合物 (C C) との反応は、求核付加反応を行う常法 (反応方法 (1)) に従って行えばよい。具体的には、反応方法 (1) は、 $-20 \sim +150^{\circ}\text{C}$ で $1 \sim 1000$ 時間程度反応を行い、この際、錫化合物等の金属化合物 (S - 1)、アミン化合物 (S - 2) 等の反応触媒を使用可能であり、反応溶媒 (S - 3) を用いても良い。

上記製法 2) の樹脂 (R a) とポリイソシアネート化合物 (z) との反応、及び、合成物 (R a - z) と化合物 (C A) との反応は、上記反応方法 (1) により行えばよい。

上記製法 3) の樹脂 (R a) と化合物 (C B) との反応、及び、合成物 (R a - B) とメルカプトシラン化合物 (f) との反応は、ラジカル付加反応を行う常法 (反応方法 (2)) に従って行えばよい。具体的には、反応方法 (2) は、ラジカル開始剤 (S - 4) の存在下で $40 \sim 150^{\circ}\text{C}$ において $1 \sim 500$ 時間程度反応を行うが、紫外線照射や、反応溶媒 (S - 3) を用いて行うことも可能である。

上記製法 4) の樹脂 (R a) と化合物 (C B) との反応は、上記反応方法 (1) により行えばよい。合成物 (R a - B) とヒドロシラン化合物

(g) とのヒドロシリル化反応は、VII 族遷移金属化合物等の金属化合物 (S-5) を触媒として、ヒドロシラン化合物のヒドロシラン部位とアルケニル基とを付加反応させる常法 (反応方法 (3)) により行えばよい。具体的には、反応方法 (3) は、例えば、アルケニル末端のポリエ

5 ーテル化合物にヒドロシラン化合物を付加させる方法は、特公昭 45-36319 号、同 46-12154 号、同 49-32673 号、特開昭 50-156599 号、同 51-73561 号、同 54-6096 号、同 55-82123 号、同 55-123620 号、同 55-12512 1 号、同 55-131022 号、同 55-135135 号、同 55-1

10 37129 号、特公昭 46-12154 号、特公平 4-69659 号、特公平 7-108928 号、特許公報第 2512468 号、特開昭 64-22904 号、特許公報第 2539445 号の各公報等の開示されている。

上記製法 5) の樹脂 (Rf) と化合物 (CC) との反応は上記反応方法

15 (1) により行えばよい。

上記製法 1)~4) において、ヒドロキシシル基を有する樹脂 (Ra) に代えて、分子内にメルカプト基を有する樹脂 (Rb) を用いると、含珪素特性基とチオウレタン結合とを有する硬化性樹脂が得られる。尚、樹脂 (Rb) と化合物 (CB) との反応は、上記反応方法 (1) により行え

20 ばよい。あるいは、ポリメルカプト化合物 (v) の第 1 級アミノ基又は第 2 級アミノ基と、化合物 (CC) のイソシアネート基又はイソチオシアネート基とを反応させ、得られるメルカプト基含有化合物 (合成物 (v-C)) のメルカプト基と、分子内にアルケニル基を有する樹脂 (Re) のアルケニル基とを反応させる製法によっても含珪素特性基とチオウレ

タン結合とを有する硬化性樹脂が得られる。ポリメルカプト化合物 (v) と化合物 (C C) との反応は上記反応方法 (1) により、合成物 (v - C) と樹脂 (R e) との反応は上記反応方法 (2) により行うことができる。

5 少なくとも1個の含珪素特性基と、少なくとも1個の尿素結合、チオ尿素結合、置換尿素結合又は置換チオ尿素結合とを有する硬化性樹脂(A b)の製造方法

- 上記製法 1)～4)において、ヒドロキシル基を有する樹脂 (R a) に代えて、分子内に第1級アミノ基又は第2級アミノ基を有する樹脂 (R c) を用いると、含珪素特性基と、尿素結合、チオ尿素結合、置換尿素結合又はチオ尿素結合とを有する硬化性樹脂 (A b) が得られる。尚、樹脂 (R c) と化合物 (C B) との反応は、上記反応方法 (1) により行えばよい。また、アミノ基とメルカプト基とを有するアミノチオール化合物 (w) の第1級アミノ基又は第2級アミノ基と、化合物 (C C) のイソシアネート基又はイソチオシアネート基とを反応させ、得られるメルカプト基含有化合物 (合成物 (w - C)) のメルカプト基と、分子内にアルケニル基を有する樹脂 (R e) のアルケニル基とを反応させる製法によっても、含珪素特性基と、尿素結合、チオ尿素結合、置換尿素結合又はチオ尿素結合とを有する硬化性樹脂 (A b) が得られる。アミノチオール化合物 (w) と化合物 (C C) との反応は上記反応方法 (1) により、合成物 (w - C) と樹脂 (R e) との反応は上記反応方法 (2) により行うことができる。

使用する原料が、尿素結合、チオ尿素結合、置換尿素又は置換チオ尿素結合以外の極性要素を分子内に有すると、硬化性樹脂 (A) に極性要

素を重複して導入可能である。

少なくとも1個の含珪素特性基と少なくとも1個のヒドロキシル基
とを有する硬化性樹脂 (A c) の製造方法

下記 6)~12) の製法により、含珪素特性基とヒドロキシル基とを有する硬化性樹脂 (A c) が製造できる。以下で使用する原料が、ヒドロキシル基以外の極性要素を分子内に有すると、硬化性樹脂 (A) に極性要素を重複して導入可能である。

6)メルカプト基を有する樹脂 (R b) のメルカプト基に、含珪素特性基及びエポキシ基を有するエポキシシラン化合物 (h) のエポキシ基を反応させる製法。

7)ポリメルカプト化合物 (v) のメルカプト基とエポキシシラン化合物 (h) のエポキシ基とを反応させ、得られるメルカプト基含有化合物 (合成物 (v-h)) のメルカプト基に、アルケニル基を有する樹脂 (R e) のアルケニル基を反応させる製法。

8)第1級アミノ基又は第2級アミノ基を有する樹脂 (R c) の第1級アミノ基又は第2級アミノ基に、エポキシシラン化合物 (h) のエポキシ基を反応させる製法。

9)エポキシ基を有する樹脂 (R d) のエポキシ基に、含珪素特性基と第1級アミノ基、第2級アミノ基又はメルカプト基を有する化合物 (C E) の第1級アミノ基、第2級アミノ基又はメルカプト基を反応させる製法。

10)樹脂 (R a) のヒドロキシル基、樹脂 (R b) のメルカプト基、又は、樹脂 (R c) の第1級アミノ基又は第2級アミノ基に、ポリイソシアネート化合物 (z) のイソシアネート基を反応させてイソシアネート

基含有化合物（合成物（R a - z）、合成物（R b - z）又は合成物（R c - z））を得る一方で、ヒドロキシル基及びエポキシ基を有するグリシドール化合物（u）のエポキシ基に、化合物（CE）の第1級アミノ基、第2級アミノ基又はメルカプト基を反応させてヒドロキシル基含有化合物（合成物（u - E））を得て、上記イソシアネート基含有化合物のイソシアネート基と、上記ヒドロキシル基含有化合物のヒドロキシル基とを反応させる製法。

11) アルケニル基及びエポキシ基を有する重合性アルケニル化合物（s）のエポキシ基に、化合物（CE）の第1級アミノ基、第2級アミノ基又はメルカプト基を反応させて、得られるアルケニル基含有化合物（合成物（s - E））のアルケニル基に、樹脂（R b）のメルカプト基を反応させる製法。

12) カルボキシル基を有する樹脂（R f）のカルボキシル基に、エポキシシラン化合物（h）のエポキシ基を反応させる製法。

15 上記製法 6) の樹脂（R b）とエポキシシラン化合物（h）との反応は上記反応方法（1）により行えばよい。上記製法 7) のポリメルカプト化合物（v）とエポキシシラン化合物（h）との反応は上記反応方法（1）により、樹脂（R e）と合成物（v - h）との反応は上記反応方法（2）により行えばよい。上記製法 8) の樹脂（h）とエポキシシラン化合物（h）との反応は上記反応方法（1）により行えばよい。上記製法 9) の樹脂（R d）と化合物（CE）との反応は上記反応方法（1）により行えばよい。上記製法 10) の樹脂（R a、R b 又は R c）とポリイソシアネート化合物（z）との反応、グリシドール化合物（u）と化合物（CE）との反応、及び、合成物（R a - z、R b - z 又は R c - z）と合成物（u -

- E) との反応は上記反応方法 (1) により行えばよい。上記製法 11) の化合物 (s) と化合物 (CE) との反応は上記反応方法 (1) により、樹脂 (Rb) と合成物 (s-E) との反応は上記反応方法 (2) により行えばよい。上記製法 12) の樹脂 (Rf) とエポキシシラン化合物 (h) との反応は上記反応方法 (1) により行えばよい。

少なくとも 1 個の含珪素特性基と、少なくとも 1 個のウレタン結合、チオウレタン結合、尿素結合、チオ尿素結合、置換尿素結合、置換チオ尿素結合、アミド結合、スルフィド結合、ヒドロキシル基、第 2 級アミノ基又は第 3 級アミノ基とを有する硬化性樹脂 (Ad) の製造方法

- 10 以下の製法 13)~19) によって、含珪素特性基及び上記極性要素を有する硬化性樹脂 (Ad) が得られる。

13) 樹脂 (Rb) のメルカプト基に、含珪素特性基及び α , β -不飽和カルボニル基を有する α , β -不飽和カルボニルシラン化合物 (i) の α , β -不飽和カルボニル基を反応させる製法。

- 15 14) 樹脂 (Rb) のメルカプト基に、含珪素特性基及びアルケニル基を有するアルケニルシラン化合物 (j) のアルケニル基を反応させる製法。

- 15) ポリメルカプト化合物 (v) のメルカプト基に、 α , β -不飽和カルボニルシラン化合物 (i) の α , β -不飽和カルボニル基を反応させ、得られるメルカプト基含有化合物 (合成物 (v-i)) のメルカプト基に、
- 20 樹脂 (Re) のアルケニル基を反応させる製法。

16) ポリメルカプト化合物 (v) のメルカプト基に、アルケニルシラン化合物 (j) のアルケニル基を反応させ、得られるメルカプト基含有化合物 (合成物 (v-j)) のメルカプト基に、樹脂 (Re) のアルケニル基を反応させる製法。

17) 樹脂 (R c) の第 1 級アミノ基又は第 2 級アミノ基に、 α , β -不飽和カルボニルシラン化合物 (i) の α , β -不飽和カルボニル基を反応させる製法。

18) α , β -不飽和カルボニル基を有する樹脂 (R g) の α , β -不飽和カルボニル基に、化合物 (C E) の第 1 級アミノ基、第 2 級アミノ基又はメルカプト基を反応させる製法。

19) カルボキシ基を有する樹脂 (R f) のカルボキシ基に、含珪素特性基と第 1 級アミノ基又は第 2 級アミノ基とを有するアミノシラン化合物 (c) の第 1 級アミノ基又は第 2 級アミノ基を反応させる製法。

10 上記製法 13) の樹脂 (R b) と α , β -不飽和カルボニルシラン化合物 (i) との反応は上記反応方法 (1) により行えばよい。上記製法 14) の樹脂 (R b) とアルケニルシラン化合物 (j) との反応は上記反応方法 (2) により行えばよい。上記製法 15) のポリメルカプト化合物 (v) と α , β -不飽和カルボニルシラン化合物 (i) との反応は上記反応方法 (1) により、樹脂 (R e) と合成物 (v-i) との反応は上記反応方法 (2) により行えばよい。上記製法 16) のポリメルカプト化合物 (v) とアルケニルシラン化合物 (j) との反応、及び、樹脂 (R e) と合成物 (v-j) との反応は、上記反応方法 (2) により行えばよい。上記製法 17) の樹脂 (R c) と α , β -不飽和カルボニルシラン化合物 (i) との反応は上記反応方法 (1) により行えばよい。上記製法 18) の樹脂 (R g) と化合物 (C E) との反応は上記反応方法 (1) により行えばよい。上記製法 19) の樹脂 (R f) とアミノシラン化合物 (c) との反応は前記反応方法 (1) により行えばよい。

分子鎖がビニル重合体であり、少なくとも 1 個の含珪素特性基と少な

くとも1個の極性要素とを有する硬化性樹脂 (A e) の製造方法

重合性モノマーとして、分子内に極性要素を有する重合性アルケニル化合物 (P-1)、及び／又は、分子内に含珪素特性基及び極性要素を有する重合性アルケニル化合物 (P-2) を用い、連鎖移動剤として、分子内に含珪素特性基、極性要素及びメルカプト基を有する化合物 (T-1) (上記メルカプトシラン化合物 (f) を含む)、及び／又は、分子内に極性要素及びメルカプト基を有する化合物 (T-2) を用いて共重合することにより、分子鎖がビニル重合体であり、含珪素特性基と極性要素とを有する硬化性樹脂 (A e) が得られる。重合性アルケニル化合物 (P-1) として、上記 α , β -不飽和カルボニルシラン化合物 (i) や上記アルケニルシラン化合物 (j) 等も使用可能である。さらに、他の重合性アルケニル化合物 (t) とともに共重合してもよい。但し、上記重合成分が重合性アルケニル化合物 (P-1) であり、連鎖移動剤が化合物 (T-2) である場合は、他の重合性アルケニル化合物又は他の連鎖移動剤として、含珪素特性基を有する化合物を用いる必要がある。

重合反応は、重合性アルケニル基を有する化合物を用いて重合反応を行う公知の方法 (反応方法 (4)) により行えばよい。具体的には、反応方法 (4) は、必要に応じてラジカル開始剤 (S-4) 及び／又は連鎖移動剤 (S-6) を重合性アルケニル化合物に加え、50~150℃で1~12時間程度反応させる。反応溶媒 (S-3) を用いても良い。又、本発明の硬化性樹脂 (A) 及び／又は他の硬化性化合物 (M) の存在下で行っても良い。ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合のいずれに従って重合させても良いが、反応の容易さの点からラジカル重合が好ましい。また、重合反応は、リビング重合であってもなくても良い。

硬化性樹脂 (A) の製造原料

上記硬化性樹脂 (A) の製造方法において用いられる原料について説明する。尚、前述から明らかなように、以下における「含珪素特性基」は、製造する硬化性樹脂 (A) の極性要素の有無に応じて $-SiX_3$ 及び／又は $-SiR^1(X)_2$ を意味するが、含珪素特性基の全てが上記 $-SiX_3$ 又は $-SiR^1(X)_2$ をであることに限定するものではなく、極性要素の有無に応じて少なくとも一部が上記 $-SiX_3$ 及び／又は $-SiR^1(X)_2$ である場合を含み得るものとする。

樹脂 (R a, R b, R c, R d, R e, R f, R g)

- 10 上記樹脂 (R a ~ R g) は、重合により形成される主鎖骨格 (主体部) に少なくとも 1 個の官能基 (R a : ヒドロキシル基、R b : メルカプト基、R c : 第 1 級アミノ基及び／又は第 2 級アミノ基、R d : エポキシ基、R e : アルケニル基、R f : カルボキシル基、R g : α , β - 不飽和カルボニル基) が結合した構造を有する樹脂であり、主鎖骨格を形成
- 15 する原料モノマー又はコモノマーとして上記官能基を有する重合性化合物を用いることによって調製できる。主鎖骨格は特に限定されないが、好ましくは、ポリオキシアルキレン、飽和炭化水素系重合体、ビニル重合体 (例えば、アクリルモノマー共重合体)、ポリエステル又はポリカーボネートを主鎖骨格とする。中でも、ポリオキシアルキレン、飽和炭化
- 20 水素系重合体又はビニル重合体であるものが好適に使用でき、特にポリオキシアルキレン及びビニル重合体が適している。また、樹脂の主鎖骨格の分子量も特に限定されないが、数平均分子量が 500 ~ 30,000 であるものが好ましく、特に 2,000 ~ 20,000 が好ましい。

主鎖骨格がポリオキシアルキレン重合体である樹脂は、触媒の存在下、

開始剤にモノエポキシド等を反応させて製造できる。開始剤としては、
1つ以上のヒドロキシル基を有するヒドロキシ化合物等が使用される。
モノエポキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブ
チレンオキシド、ヘキシレンオキシド等が使用でき、テトラヒドロフラ
5 ン等を併用できる。触媒としては、カリウム系化合物やセシウム系化
合物等のアルカリ金属触媒、複合金属シアン化合物錯体触媒、金属ポリフ
ィリン触媒が挙げられるが、これらに限定されるものではない。複合金
属シアン化合物錯体触媒としては、亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主
成分とする錯体、エーテル錯体又はアルコール錯体が好ましい。エーテ
10 ル錯体及びアルコール錯体の組成は本質的に特公昭46-27250号
公報に記載されているものが使用できる。エーテルとしてはエチレング
リコールジメチルエーテル（グライム）、ジエチレングリコールジメチル
エーテル（ジグライム）等が好ましく、錯体の製造時の取り扱いの点か
らグライムが特に好ましい。アルコールとしては、例えば特開平4-1
15 45123号公報に記載されているものが使用でき、特にトータノー
ルが好ましい。

主鎖骨格がポリオキシアルキレン重合体である場合、官能基数が2以
上のものが好適であり、具体的にはポリオキシエチレン、ポリオキシプ
ロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシヘキシレン、ポリオキシテ
20 トラメチレン等の共重合物が挙げられる。主鎖骨格が2～6価のポリオ
キシプロピレンポリオールである樹脂が好ましく、特にポリオキシプロ
ピレンジオールとポリオキシプロピレントリオールであるものが適する。
分子内に更にアミノ基を含有するポリオキシアルキレン重合体も使用で
きる。

主鎖骨格が炭化水素系重合体である樹脂としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ヘキセン等の炭素数1~6個のモノオレフィンを主モノマーとした重合体、ブタジエン、イソプレン等のジオレフィンの単独重合体、上記ジオレフィンと上記モノオレフィンとの共重合体の水素添加物等で主鎖骨格が構成されるものが挙げられる。

このような炭化水素系重合体の中で、イソブテンを主モノマーとした重合体、及び、ブタジエン重合体の水素添加物は、末端への官能基の導入や分子量の調節がし易く、末端官能基の数を多くすることができるので主鎖骨格として好適に適用できる。イソブテンを主モノマーとした重合体では、イソブテンの単独重合体の他、イソブテンと共重合し得るモノマーを50重量%以下、好ましくは30重量%以下、更に好ましくは10重量%以下含有した共重合体も適用できる。イソブテンと共重合し得るモノマーとしては、例えば、炭素数が4~12個のオレフィン類、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類等が挙げられる。このようなモノマーとして、例えば、1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、ビニルシクロヘキセン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルスチレン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルアミノトリメチルシラン、アリルジメトキシシラン等が挙げられる。

主鎖骨格がビニル重合体である樹脂としては、分子内に少なくとも1個の重合性アルケニル基を有する化合物の重合体が挙げられる。重合性アルケニル基を有する化合物を重合してビニル重合体の主鎖骨格を形成

する反応は、前述した反応方法（４）により行えばよい。

主鎖骨格がポリエステルである樹脂は、特開２００３－１９３０１９記載の方法に従って主鎖骨格を形成することに基づいて合成できるが、これらに限定されるものではない。

- ５ 主鎖骨格がポリカーボネートである樹脂は、特開２００２－３５６５５０、特開２００２－１７９７８７等に記載方法で主鎖骨格を形成することに基づいて合成できるが、これらに限定されるものではない。

- 官能基の点から説明すると、ヒドロキシル基を有する樹脂（Ｒａ）は、ヒドロキシル基及び重合性アルケニル基を有する化合物と他の重合性アルケニルモノマーとの共重合、又は、ヒドロキシル基及びメルカプト基を有する化合物と重合性アルケニルモノマーとの共重合によっても合成できる。重合反応は、前記反応方法（４）によって行えばよい。
- １０

- あるいは、市販されている樹脂製品を上記樹脂（Ｒａ）として用いても良く、使用可能な市販品としては、例えば、旭電化工業社製ポリエーテルポリオール（商品名：Ｐ－２０００、Ｐ－３０００、ＰＲ３００７、
- １５ ＰＲ５００７）、旭硝子社製ポリエーテルポリオール（商品名：ＰＭＬ－３００５、ＰＭＬ－３０１０、ＰＭＬ－３０１２、ＰＭＬ－４００２、
- ＰＭＬ－４０１０、ＰＭＬ－Ｓ－４０１１、ＰＭＬ－Ｓ－４０１２、
- ＰＭＬ－５００５等のプレミノールシリーズ）、住化バイエルウレタン社製
- ２０ ポリエーテルポリオール（商品名：Ｓｕｍｉｐｈｅｎ３６００、Ｓｕｍ
- ｉｐｈｅｎ３７００、ＳＢＵ－Ｐｏｌｙｏｌ０３１９等）、三井武田ケミカル社製ポリエーテルポリオール（商品名：Ｐ－２８、Ｐ－２１等）、ダイセル化学工業社製ポリエーテルポリオール（商品名：ＰＴＭＧ－１０
- ００、ＰＴＭＧ－２０００、ＰＴＭＧ－３０００等）、日本曹達社製ポリ

オレフィンポリオール（商品名：GI-1000、GI-2000等）、
三菱化学社製ポリオレフィンポリオール（商品名：ポリテールH、ポリ
テールHA等）、アクリルポリオールとしては、大竹明新化学社製アクリ
ルポリオール（商品名：APOシリーズ等）、東亜合成社製アクリルポリ
5 オール（商品名：UH-2000等のUHシリーズ、UC-3000シ
リーズ）、ポリエステルポリオールとしては、デグサジャパン社製ポリエ
ステルポリオール（商品名：DYNACOLL 7000番シリーズ等）、
旭電化工業社製ポリエステルポリオール（商品名：F18-62、F7
-67、Y9-10、Y4-5、Y13-35、F9-30、Y6-1
10 0、Y6-22、Y52-13、NS2400、NS2700等）、伊藤
製油社製ポリエステルポリオール（商品名：URICH-30等のUR
ICシリーズ）、ダイセル化学工業社製ポリカプロラクトンジオール（商
品名：プラクセルL220AL等）、ダイセル化学工業社製ポリカーボネ
ートポリオール（商品名：プラクセルCD220等）、旭化成ファインケ
ム社製ポリカーボネートポリオール（商品名：CXシリーズ）等が挙げ
15 られる。又、荒川化学工業社製製品（商品名：ロジンポリオール）、協和
発酵工業社製製品（商品名：TOE-2000H、キョーフポールPA）
等も使用できるが、上記に限定されるものではない。

メルカプト基を有する樹脂（Rb）は、アルケニル基を有する樹脂（R
20 e）から合成することもできる。樹脂（Re）から樹脂（Rb）を調製
する方法としては、分子内に2個以上のメルカプト基を有するポリメル
カプト化合物（化合物（v））を樹脂（Re）にラジカル付加させる方法
が挙げられる。ラジカル付加反応は、前述の反応方法（2）により行え
ばよい。

あるいは、市販されている樹脂製品を上記樹脂（R b）として用いても良く、使用可能な市販品としては、例えば、東レチオコール社製製品（商品名：チオコールLP-32、チオコールLP-3、チオコールLP-33、チオコールLP-2）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

樹脂（R c）は、第1級アミノ基又は第2級アミノ基とアルケニル基とを有する化合物、あるいは、第1級アミノ基又は第2級アミノ基とメルカプト基とを有する化合物を、他の重合性アルケニルモノマーと共重合することによって調製することもできる。重合反応は、前述した反応方法（4）によって行えばよい。

上記樹脂（R c）の中で、第2級アミノ基を有する樹脂は、第1級アミノ基を有する樹脂から合成することができ、その合成方法として、第1級アミノ基を有する樹脂を、分子内に α ， β -不飽和カルボニル基を有する α ， β -不飽和カルボニル化合物（化合物（1））及び／又はアクリロニトリル系化合物（化合物（1-1））とを反応させる方法が挙げられる。反応は、前述した反応方法（1）により行えばよい。

また、上記樹脂（R c）は、アルケニル基を有する上記樹脂（R e）から合成することもできる。樹脂（R d）から樹脂（R c）を合成する方法としては、分子内にメルカプト基と第1級アミノ基又は第2級アミノ基とを有するアミノチオール化合物（化合物（w））を樹脂（R e）にラジカル付加させる方法が挙げられる。ラジカル付加反応は、前述した反応方法（2）により行えばよい。

あるいは、市販されている樹脂製品を上記樹脂（R c）として用いても良く、使用可能な市販品としては、例えば、サンテクノジャパン社製

の末端に第1級アミノ基を有するポリオキシプロピレン（商品名：ジェファーミンD-230，D-400，D-200等）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

樹脂（R d）は、上記樹脂（R a）及びエピハロヒドリンを出発物質
5 として、特開平9-132637等の記載に従って、1)水酸化ナトリウム等の塩基性化合物の存在下で反応させる方法、2)三弗化硼素等の酸性化合物の存在下で反応させてポリハロヒドリンエーテル化合物を合成した後に水酸化ナトリウム等の塩基性化合物を作用させる方法、又は、3)トリエチルアミン等の塩基性化合物の存在下で反応させてポリハロヒド
10 リンエーテル化合物を合成した後に水酸化ナトリウム等の塩基性化合物を作用させる方法によって調製できる。あるいは、上記樹脂（R a）、上記樹脂（R b）又は上記樹脂（R c）に、ポリイソシアネート化合物（化合物（z））を反応させてイソシアネート基含有化合物（合成物（R a-u）、合成物（R b-u）又は合成物（R c-u））を合成し、この合成
15 物に、分子内にヒドロキシル基及びエポキシ基を有するグリシドール化合物（u）を反応させる方法によっても得られる。イソシアネート基含有化合物の合成、及び、イソシアネート基含有化合物とグリシドール化合物（u）との反応は、前述の反応方法（1）によって行えばよい。又、上記樹脂（R c）に、分子内に重合性アルケニル基及びエポキシ基を有
20 する重合性アルケニル化合物（化合物（s））をラジカル付加させる方法によっても得られる。ラジカル付加反応は、前述の反応方法（2）により行えばよい。

あるいは、樹脂（R d）は、分子内にエポキシ基及び重合性アルケニル基を有する化合物と、他の重合性アルケニルモノマーとを共重合する

ことによって合成することもできる。重合反応は、前述の反応方法（４）によって行えばよい。

あるいは、市販されている樹脂製品を上記樹脂（Ｒｄ）として用いても良く、使用可能な市販品としては、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、
5 ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、その他のエポキシ樹脂として提供される製品があり、例えば、ダイセル化学工業社製製品（商品名：セロキサイドシリーズ、エポリードシリーズ）、旭電化工業社製製品（商品名：アデカレジンＥＰシリーズ）、共栄社化学社製製品（商品名：エポライトシリーズ）、ジャパンエポキシレジン社製製品（商品名：エピコート
10 シリーズ）、東亜合成社製製品（商品名：ＵＧ－４０００シリーズ）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

樹脂（Ｒｅ）は、ヒドロキシル基を有する上記樹脂（Ｒａ）から公知の方法により合成することができ、例えば、樹脂（Ｒａ）のヒドロキシル基を金属ナトリウム等でアルコラート化した後、アリルクロライド等のアルケニル基を有するハロゲン化物を反応させる方法などが挙げられるが、これに限定されるものではない。また、メルカプト基を有する上記樹脂（Ｒｂ）又は第１級アミノ基又は第２級アミノ基を有する上記樹脂（Ｒｃ）から樹脂（Ｒｅ）を合成することもでき、例えば、樹脂（Ｒ
15 ｂ）のメルカプト基、又は、樹脂（Ｒｃ）の第１級アミノ基又は第２級
20 アミノ基と、分子内に重合性アルケニル基及びエポキシ基を有する重合性アルケニル化合物（ｓ）のエポキシ基とを反応させる方法がある。上記樹脂（Ｒｂ）又は上記樹脂（Ｒｃ）と重合性アルケニル化合物（ｓ）との反応は、前述した応方法（１）により行えばよい。

あるいは、市販されている樹脂製品を上記樹脂 (R e) として用いても良く、使用可能な市販品としては、例えば、旭電化工業社製製品 (商品名: LX-1164、ARA-200、ARA-4000) 等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

- 5 樹脂 (R f) は、カルボキシシル基及び重合性アルケニル基を有する化合物と、他の重合性アルケニルモノマーとを共重合する方法によって合成することができ、重合反応は前述した反応方法 (4) によって行えばよい。

- あるいは、市販されている樹脂製品を上記樹脂 (R f) として用いても良く、使用可能な市販品としては、例えば、ダイセル化学工業社製品 (商品名: プラクセル200BA) 等が挙げられる。

- 樹脂 (R g) は、ヒドロキシシル基を有する上記樹脂 (R a)、メルカプト基を有する上記樹脂 (R b)、又は、第1級アミノ基又は第2級アミノ基を有する上記樹脂 (R c) から合成することができる。合成方法としては、樹脂 (R a) のヒドロキシシル基、樹脂 (R b) のメルカプト基、又は、樹脂 (R c) の第1級アミノ基又は第2級アミノ基に、分子内に α, β -不飽和カルボニル基を有する酸塩化物 (アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド等) を作用させる方法が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

- 20 あるいは、市販されている樹脂製品を上記樹脂 (R g) として用いても良く、使用可能な市販品としては、例えば、東亜合成社製製品 (商品名: UVA-2000シリーズ)、共栄社化学社製製品 (商品名: ライトエステルシリーズ、ライトアクリレートシリーズ、エポキシエステルシリーズ) 等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

化合物 (CA)

分子内に、少なくとも 1 個の含珪素特性基と、イソシアネート基又は
イソチオシアネート基と反応し得る少なくとも 1 個の官能基とを有す
る化合物である。後述するアミノシラン化合物 (c)、ヒドロキシシラ
5 ン化合物 (d)、メルカプトシラン化合物 (e) 及び (f) を含む。

化合物 (CB)

分子内に、少なくとも 1 個のアルケニル基と、少なくとも 1 個のイソ
シアネート基又はイソチオシアネート基とを有する化合物である。後述
するアルケニルイソチオシアネート化合物 (x) 及びアルケニルイソシ
10 アネート化合物 (y) を含む。

化合物 (CC)

分子内に、少なくとも 1 個の含珪素特性基と、少なくとも 1 個のイソ
シアネート基又はイソチオシアネート基とを有する化合物である。上記
化合物 (CA) を後述のイソシアネートシラン化合物 (a)、イソチオ
15 シアネートシラン化合物 (b) 及びポリイソシアネート化合物 (z) の
いずれかと反応させて得られるイソシアネート基含有化合物、上記化合
物 (CB) を後述のメルカプトシラン化合物 (f) と反応させて得られ
るイソシアネート基又はイソチオシアネート基含有化合物、及び、上記
化合物 (CB) を後述のヒドロシラン化合物 (g) と反応させて得られ
20 るイソシアネート基又はイソチオシアネート基含有化合物を含む。化合
物 (CA) と化合物 (a), (b) 又は (z) との反応、及び、化合物 (C
B) と化合物 (f) との反応は前述の反応方法 (1) により行えばよい。
化合物 (CB) と化合物 (g) と反応は前述の反応方法 (2) により行
えばよい。

化合物 (CD)

分子内に、少なくとも 1 個の含珪素特性基と、少なくとも 1 個のエポキシ基又は α , β -不飽和カルボニル基とを有する化合物である。後述するエポキシシラン化合物 (h) 及び α , β -不飽和カルボニルシラン

5 化合物 (i) が含まれる。

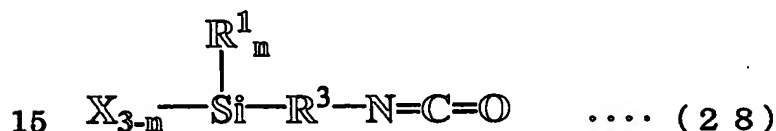
化合物 (CE)

分子内に、少なくとも 1 個の含珪素特性基と、少なくとも 1 個の第 1 級アミノ基、第 2 級アミノ基及びメルカプト基のいずれかとを有する化合物である。後述するアミノシラン化合物 (c) 及びメルカプトシラン

10 化合物 (e) 及び (f) が含まれる。

イソシアネートシラン化合物 (a)

分子内に、少なくとも 1 個の含珪素特性基と少なくとも 1 個のイソシアネート基とを有する化合物であり、下記式 (28) で表される化合物が含まれる。



(式中、 R^1 、X、n は、前述と同じ規定による基又は数値であり、 R^3 は分子量 1, 000 以下の二価の有機基を示す。)

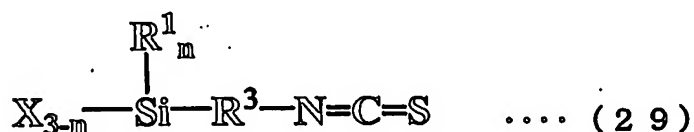
上記化合物 (a) の具体例としては、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネ

20

ートプロピルメチルジエトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

イソチオシアネートシラン化合物 (b)

分子内に、少なくとも1個の含珪素特性基と少なくとも1個のイソチオシアネート基とを有する化合物であり、下記式(29)で表される化合物が含まれる。

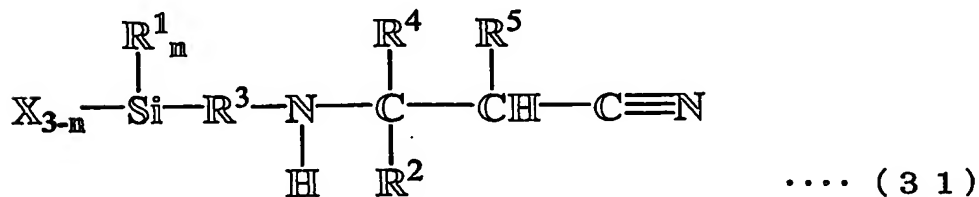
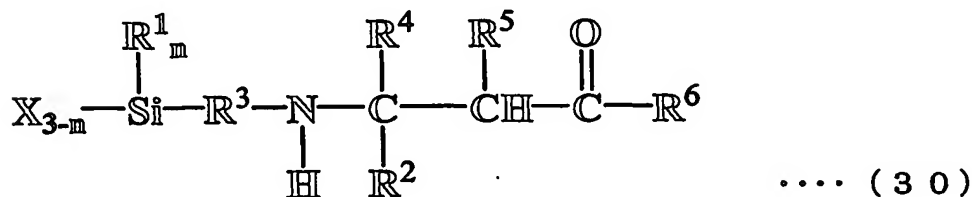


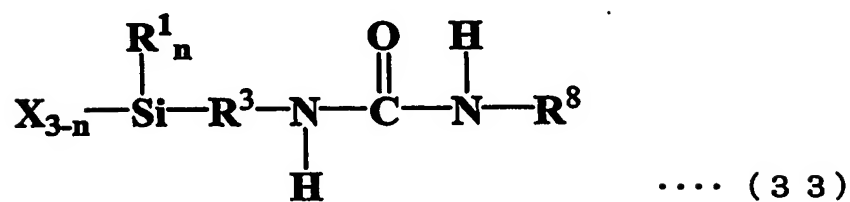
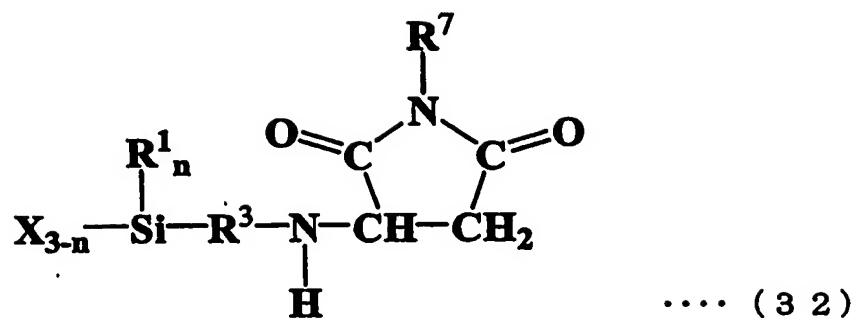
(式中、 R^1 、 R^3 、 X 、 n は、前述と同じ規定による基又は数値である。)

10 上記化合物(b)は公知の方法により合成することができる。例えば、γ-イソシアネートプロピルトリエトキシシランの合成は、Org. Prep. Proced. Int., 24, 346 (1995)に記載される方法を用いることができる。

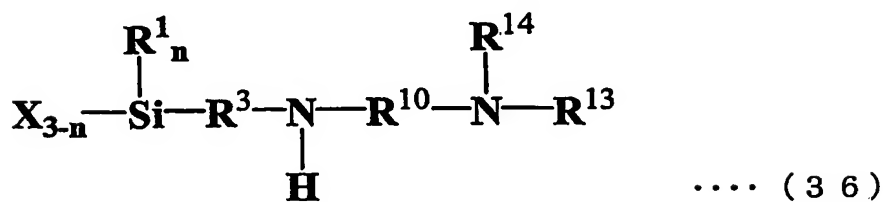
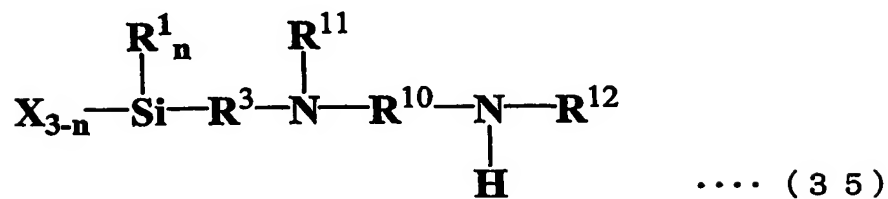
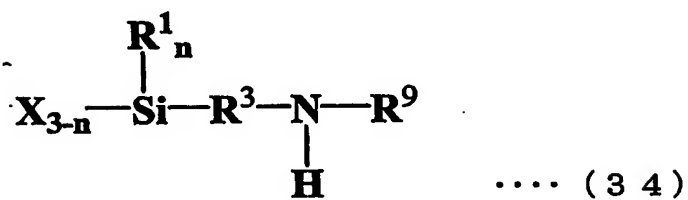
アミノシラン化合物 (c)

分子内に少なくとも1個の含珪素特性基と少なくとも1個の第1級アミノ基又は第2級アミノ基を有するアミノシラン化合物であり、下記式(30)～(36)及び下記式(41)で表される化合物が含まれる。

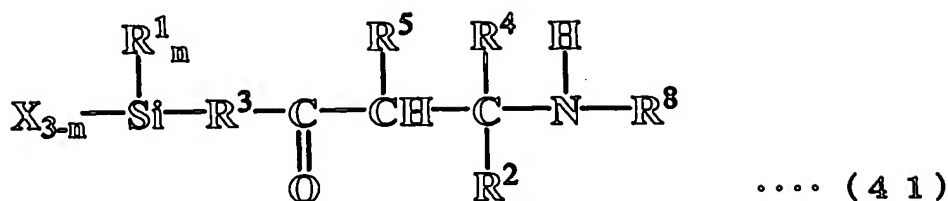




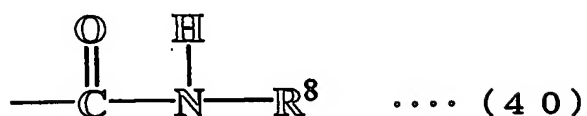
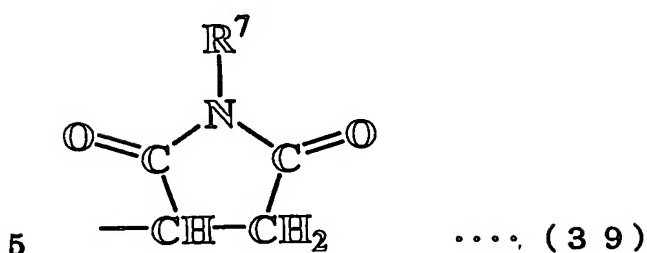
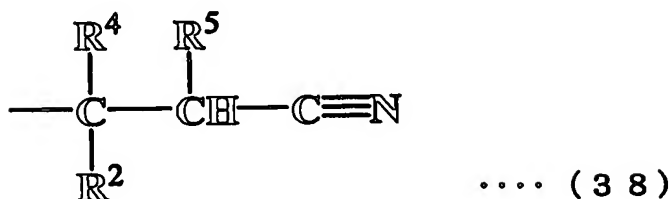
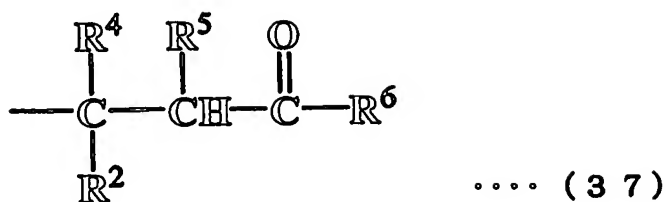
5



10



- (但し、上記式中、Xは加水分解性基を示し、nは0、1又は2である。R¹は炭素数が1～20である置換もしくは非置換の有機基を、R²は水素原子又は分子量1,000以下の有機基を、R³は分子量1,000以下の二価の有機基を、R⁴は水素原子又は式-COOR¹⁵で示される基又は分子量1,000以下の有機基を、R⁵は水素原子又は分子量1,000以下の有機基を、R⁶は水素原子、OR¹⁶、R¹⁶又はNH₂を示し、R¹⁵は水素原子又は分子量1,000以下の有機基であり、R¹⁶は水素原子または分子量1,000以下の有機基であって上記含珪素特性基を含んでいてもよい。R⁷はフェニル基、シクロヘキシル基又は炭素数1～20の有機基を、R⁸は上記含珪素特性基を含んでいてもよい分子量1,000以下の有機基を示す。R⁹は、水素原子、フェニル基、炭素数1～20個の有機基又は分子量1,000以下の有機基であり、上記含珪素特性基を含んでいてもよい。R¹⁰は分子量1,000以下の有機基を、R¹¹、R¹²、R¹³及びR¹⁴は、水素原子または下記式(37)、(38)、(39)又は(40)で表される基をそれぞれ示す。但し、R¹⁴は、R¹³が式(37)又は(38)の基であるとき、式(37)、(38)、(39)又は(40)の基であり、R¹³が式(39)の基のとき、式(37)、(38)又は(39)の基であり、R¹³が式(40)のとき水素原子である。)



上記式 (30) で表される化合物は、下記式 (117) で表されるア
 ミノシラン化合物 (k-1) のアミノ基と下記式 (119) で表される
 10 α , β -不飽和カルボニル化合物 (化合物 (1)) の α , β -不飽和カル
 ボニル基とを反応させることによって得られる。反応は、前述の反応方
 法 (1) により行えばよい。

上記式 (31) で表される化合物は、下記式 (117) で表されるア
 ミノシラン化合物 (k-1) のアミノ基と下記式 (121) で表される
 15 アクリロニトリル系化合物 (化合物 (1-1)) の α , β -不飽和カルボ

ニル基とを反応させることによって得られる。反応は、前述の反応方法
(1) により行えばよい。

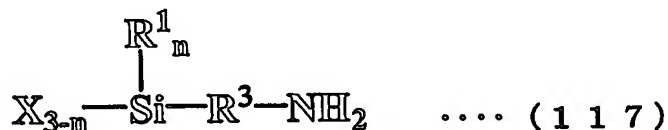
上記式 (32) で表される化合物は、下記式 (117) で表されるア
ミノシラン化合物 ($k-1$) のアミノ基と、下記式 (120) で表され
5 るマレイミド化合物 (α , β -不飽和カルボニル化合物 (化合物 (1))
に属する) の α , β -不飽和カルボニル基とを反応させることによって
得られる。反応は、前述の反応方法 (1) により行えばよい。

上記式 (33) で表される化合物は、下記式 (117) で表されるア
ミノシラン化合物 ($k-1$) のアミノ基と下記式 (122) で表される
10 モノイソシアネート化合物 (化合物 (m)) のイソシアネート基とを反応
させることによって得られる。反応は、前述の反応方法 (1) により行
えばよい。

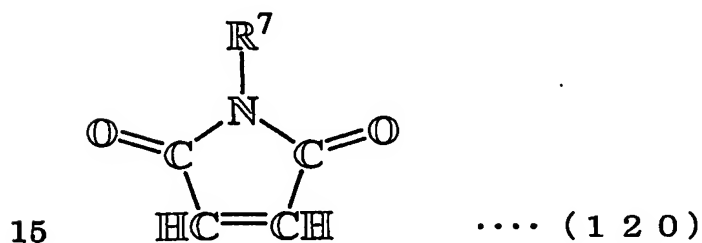
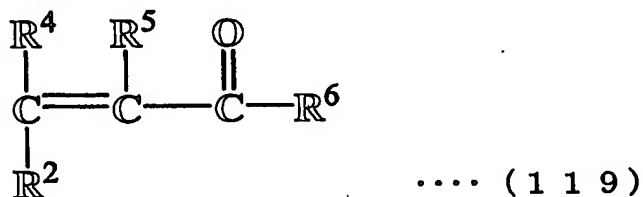
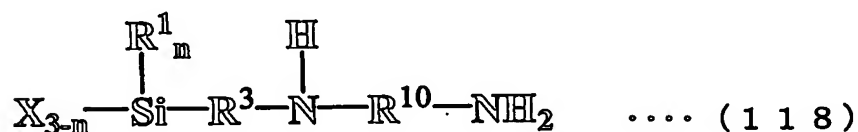
上記式 (34) で表される化合物は、下記式 (118) で表されるア
ミノシラン化合物 ($k-2$) を、下記式 (119) 又は下記式 (120)
15 で表される α , β -不飽和カルボニル化合物 (化合物 (1))、アクリロ
ニトリル系化合物 (化合物 (1-1))、及び、下記式 (122) で表さ
れるモノイソシアネート化合物 (化合物 (m)) のうちの1種又は2種以
上と反応させることによって得られる。反応は、前述の反応方法 (1)
により行えばよい。

20 上記式 (41) で表される化合物は、分子内に含珪素特性基及び α ,
 β -不飽和カルボニル基を有する α , β -不飽和カルボニルシラン化
合物 (i) の α , β -不飽和カルボニル基と、下記式 (123) で表され
るアミン化合物 (化合物 (n-1)) の第1級アミノ基とを反応させるこ
とによって得られる。反応は、前述の反応方法 (1) により行えばよい。

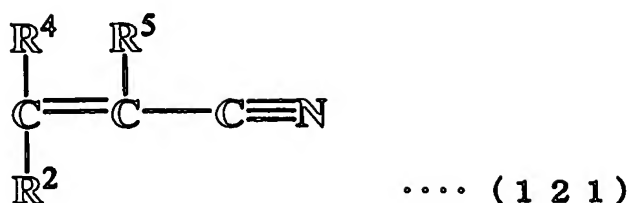
上記アミノシラン化合物 (c) には、下記式 (117) で表されるアミノシラン化合物 (k-1) 又は下記式 (118) で表されるアミノシラン化合物 (k-2) の第1級アミノ基に対して等量の環状カーボネート化合物を反応させて得られる含珪素特性基とアミノ基とを有する化合物も含まれる。環状カーボネート化合物の具体例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。この反応は、前述の反応方法 (1) により行えばよい。



10



15



(上記式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^7$ 、 R^{10} 、 X 及び n は前述の規定と同じの基又は数値である。 R^{24} は、分子量1,000以下の有機基を示し、上記含珪素特性基を含んでいてもよい。)

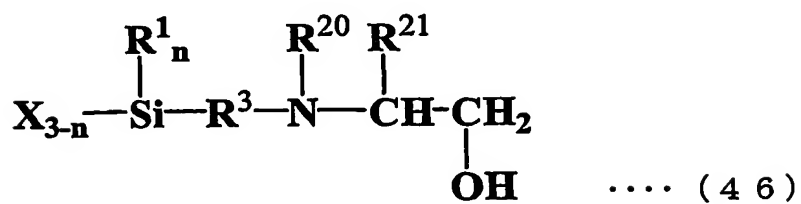
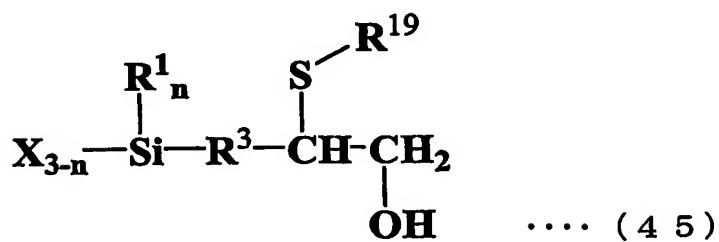
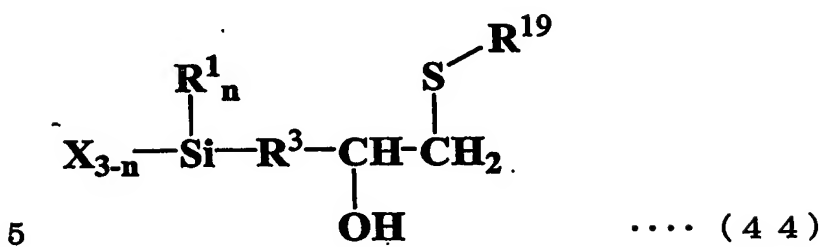
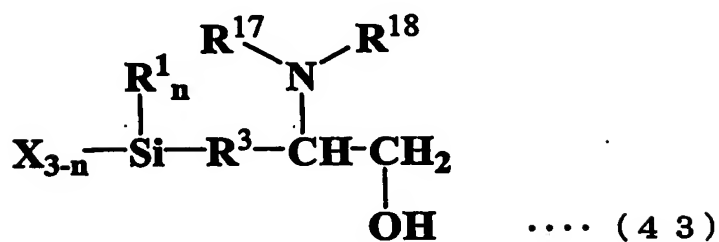
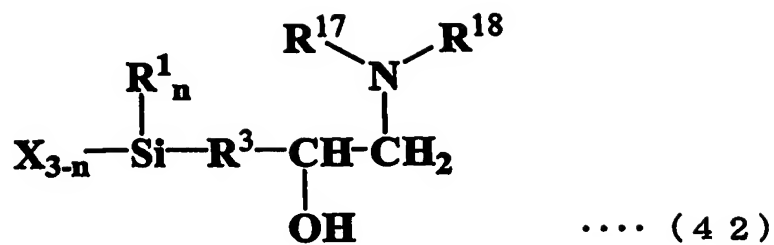
- さらに、上記アミノシラン化合物(c)には、分子内にアミノ基及び
- 10 メルカプト基を有するアミノチオール化合物(化合物(w))のメルカプト基と、分子内に含珪素特性基及びアルケニル基を有するアルケニルシラン化合物(化合物(j))のアルケニル基とのラジカル付加反応により合成される分子内に含珪素特性基及びアミノ基を有する化合物も含まれる。ラジカル付加反応は、前述の反応方法(2)により行えばよい。
- 15 上記アミノシラン化合物(c)の具体例として、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、4-アミノ-3-ジメチルブチルトリメトキシシラン、4-アミノ-3-ジメチルブチル
- 20 メチルジメトキシシラン、4-アミノ-3-ジメチルブチルトリエトキシシラン、4-アミノ-3-ジメチルブチルメチルジエトキシシラン、 N -フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N -ナフチル

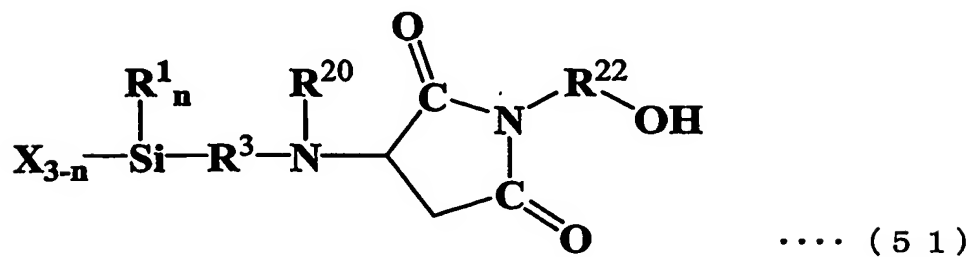
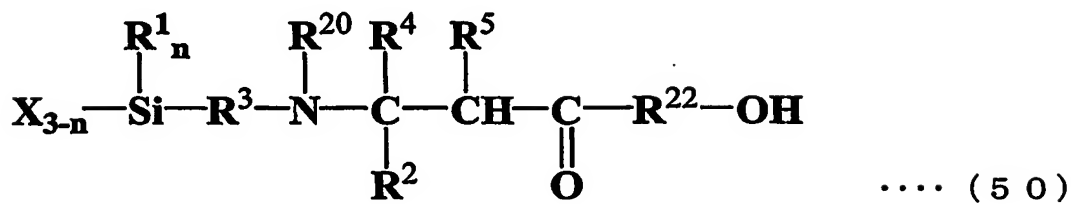
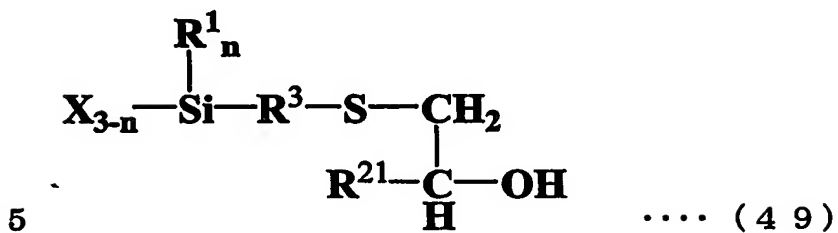
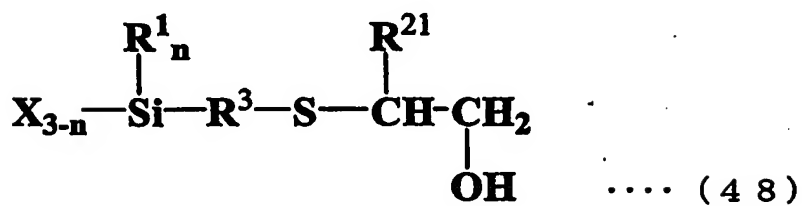
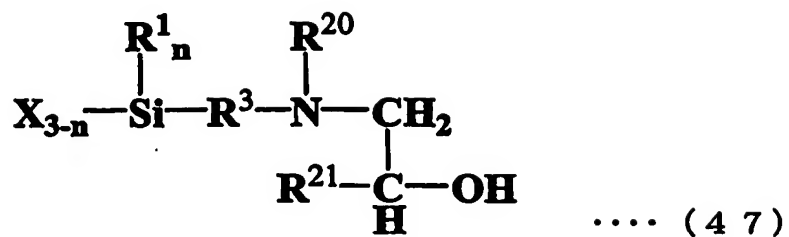
- γ —アミノプロピルトリメトキシシラン、N—フェニル— γ —アミノ
プロピルメチルジメトキシシラン、N—ナフチル— γ —アミノプロピル
メチルジメトキシシラン、N—(n—ブチル)— γ —アミノプロピルト
リメトキシシラン、N—(n—ブチル)— γ —アミノプロピルメチルジ
5 メトキシシラン、N—エチル— γ —アミノプロピルトリメトキシシラン、
N—エチル— γ —アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N—エチル
—アミノイソブチルトリメトキシシラン、N—メチル— γ —アミノプロ
ピルトリメトキシシラン、N—メチル— γ —アミノプロピルメチルジメ
トキシシラン、N— β (アミノエチル)— γ —アミノプロピルトリメト
10 キシシラン、N— β (アミノエチル)— γ —アミノプロピルトリエトキ
シシラン、N— β (アミノエチル)— γ —アミノプロピルメチルジメト
キシシラン、N— β (アミノエチル)— γ —アミノプロピルメチルジエ
トキシシラン、N—3—[アミノ (ジプロピレンオキシ)] アミノプロピ
ルトリメトキシシラン、(アミノエチルアミノメチル) フェネチルトリメ
15 トキシシラン、N—(6—アミノヘキシル) アミノプロピルトリメトキ
シシラン、N—(2—アミノエチル)—11—アミノウンデシルトリメ
トキシシラン、ビス (トリメトキシシリルプロピル) アミン等が挙げら
れるが、これらに限定されるものではない。

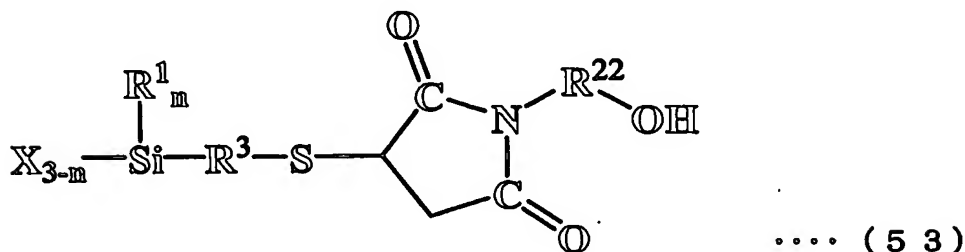
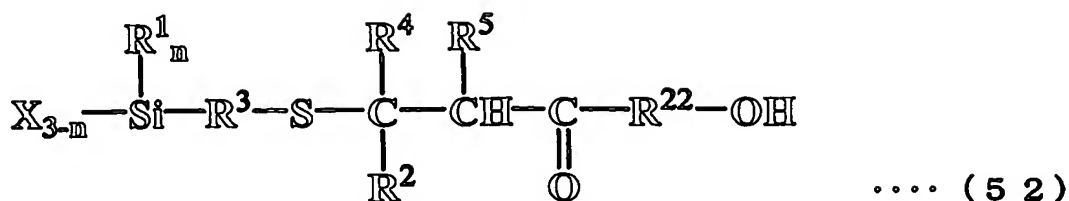
ヒドロキシシラン化合物 (d)

- 20 分子内に、少なくとも1個の含珪素特性基と少なくとも1個のヒドロ
キシル基とを有する化合物であり、下記式(42)～下記式(52)で
表される化合物が含まれる。

49







(上記式中、 R^1 、 R^3 、 X 、 n は前述と同じ規定による基又は数値である。 R^{17} 及び R^{18} は水素原子または分子量1,000以下の有機基をそれぞれ示し、上記含珪素特性基を含んでもよい。 R^{19} は水素原子または分子量1,000以下の有機基を示し、上記含珪素特性基を含んでもよい。 R^{20} 及び R^{21} は水素原子または分子量1,000以下の有機基をそれぞれ示し、上記含珪素特性基を含んでもよい。 R^{22} は分子量1,000以下の有機基を示す。)

上記式(42)又は(43)で表される化合物は、後述の式(58)で表されるエポキシシラン化合物(h)のエポキシ基と、後述の式(123)、(124)及び(125)のいずれかで表されるアミン化合物(化合物(n-1)及び化合物(n-2))のアミノ基とを反応させることによって得られる。反応は、前述の反応方法(1)により行えばよい。

上記式(44)又は(45)で表される化合物は、後述のエポキシシラン化合物(h)のエポキシ基と、後述の式(126)で表されるチオール化合物(化合物(o))のメルカプト基とを反応させることによって得られる。反応は、前述の反応方法(1)により行えばよい。

上記式 (46) 又は (47) で表される化合物は、上記アミノシラン化合物 (c) のアミノ基と後述の式 (127) で表されるモノエポキシ化合物 (化合物 (o)) のエポキシ基とを反応させることによって得られる。反応は、前述の反応方法 (1) により行えばよい。

5 上記式 (48) 又は (45) で表される化合物は、後述の式 (54) で表されるメルカプトシラン化合物 (化合物 (e)) のメルカプト基と後述の式 (127) で表されるモノエポキシ化合物 (化合物 (o)) のエポキシ基とを反応させることによって得られる。反応は、前述の反応方法 (1) により行えばよい。

10 上記式 (50) 又は (51) で表される化合物は、後述の式 (101) で表されるアミノシラン化合物 (化合物 (k-1)) のアミノ基と後述の式 (128) 又は (129) で表されるヒドロキシル基含有 α , β -不飽和カルボニル化合物 (化合物 (q)) の α , β -不飽和カルボニル基とを反応させることによって得られる。反応は、前述の反応方法 (1) に
15 より行えばよい。

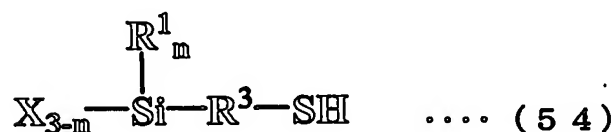
上記式 (52) 又は (53) で表される化合物は、後述の式 (54) で表されるメルカプトシラン化合物 (化合物 (e)) のメルカプト基と後述の式 (128) 又は (129) で表されるヒドロキシル基含有 α , β -不飽和カルボニル化合物 (化合物 (q)) の α , β -不飽和カルボニル
20 基とを反応させることによって得られる。反応は、前述の反応方法 (1) により行えばよい。

ヒドロキシルシラン化合物 (d) には、ヒドロキシル基及びアルケニル基を有する化合物のアルケニル基に、後述のメルカプトシラン化合物 (e) 又は (f) のメルカプト基をラジカル付加反応させて得られる化

化合物も含まれる。ラジカル付加反応は、前述の反応方法（２）によって行えばよい。

メルカプトシラン化合物（e）

- 少なくとも１個の珪素含有特性基及び少なくとも１個のメルカプト基を有するが、メルカプト基以外のプロトン性極性基を有しない化合物であり、下記式（５４）で表される化合物が含まれる。

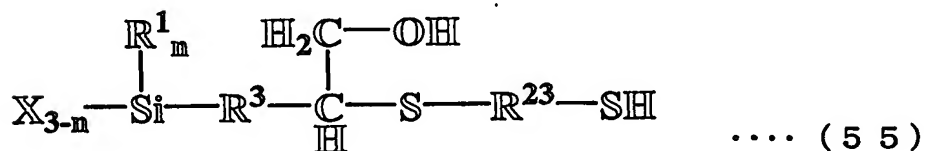


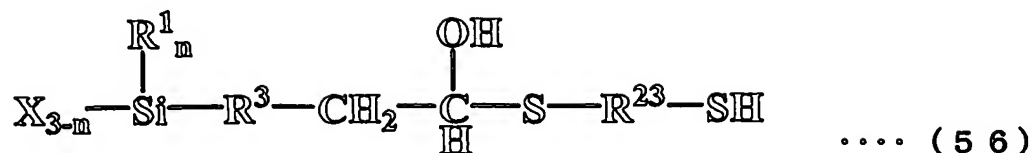
（式中、 R^1 、 R^3 、 X 、 n は、前述と同じ規定による基又は数値である。）

- 10 メルカプトシラン化合物（e）の具体例としては、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。市販品として入手も可能である。

15 メルカプトシラン化合物（f）

分子内に少なくとも１個の含珪素特性基と少なくとも１個のメルカプト基を有する化合物であり、下記式（５５）又は（５６）で表される化合物が含まれる。



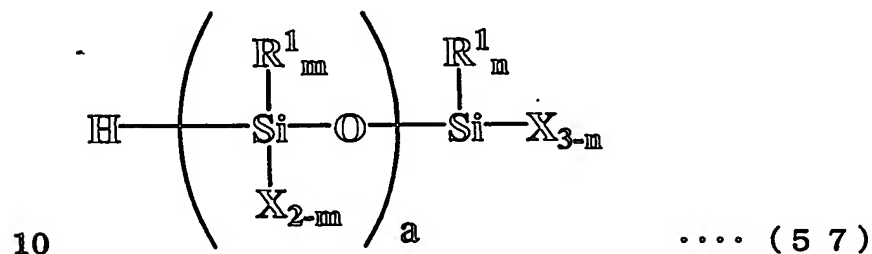


(上記式中、 R^1 、 R^3 、 X 、 n は前述と同じ規定の基又は数値であり、 R^{23} は分子量10000以下の二価の有機基を示す。)

上記式(55)及び(56)の化合物は、後述の式(58)で表されるエポキシシラン化合物(h)のエポキシ基と、後述の式(133)で表されるポリメルカプト化合物(v)のメルカプト基とを反応させることによって得られる。反応は、前述の反応方法(1)により行えばよい。

ヒドロシラン化合物(g)

下記式(57)で表される化合物である。



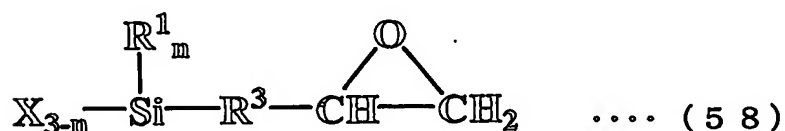
(式中、 R^1 、 X 、 n は前述と同じ規定による基又は数値であり、 m は0又は1、 a は0又は1～19の整数を示す。繰り返し単位中の m は、繰り返し単位毎に同じであっても異なってもよい。)

ヒドロシラン化合物(g)の具体例としては、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、トリメチルシロキシジクロロシランなどのハロゲン化シラン類；トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、1,3,3,5,5,7,7-ヘプタメチル-1,1-ジメトキシテトラシロキサンなどのアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、トリ

- メチルシロキシメチルアセトキシシランなどのアシロキシシラン類；ビス（ジメチルケトキシメート）メチルシラン、ビス（シクロヘキシルケトキシメート）メチルシラン、ビス（ジエチルケトキシメート）トリメチルシロキシシランなどのケトキシメートシラン類；ジメチルシラン、
- 5 トリメチルシロキシメチルシラン、1, 1 –ジメチル– 3, 3 –ジメチルジシロキサンなどのハイドロシラン類；トリ（イソプロペニルオキシ）シランなどのアルケニルオキシシラン類などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

エポキシシラン化合物（h）

- 10 分子内に少なくとも1個の含珪素特性基と少なくとも1個のエポキシ基とを有する化合物であり、下記式（58）で表される化合物が含まれる。

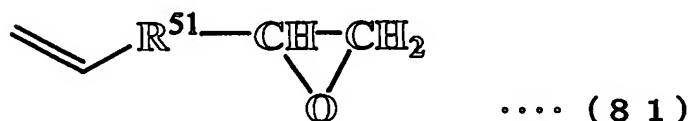


（式中、 R^1 、 R^3 、 X 、 n は前述と同じ規定による基又は数値である。）

- 15 エポキシシラン化合物（h）の具体例としては、 β –（3, 4エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ –グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ –グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ –グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ –グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられるが、これらに限定
- 20 されるものではない。また、上記化合物（h）は市販品として入手可能である。

上記化合物（h）は、含珪素特性基及びイソシアネート基又はイソシアネート基を有する化合物（CC）のイソシアネート基又はイソチオシ

アネート基に、後述のグリシドール化合物 (u) のヒドロキシル基を反応させる方法、あるいは、下記式 (81) で表される分子内にアルケニル基及びエポキシ基を有する化合物のアルケニル基に、メルカプトシラン化合物 (e) 又はメルカプトシラン化合物 (f) のメルカプト基をラジカル付加反応させる方法によって得られる。化合物 (CC) と化合物 (u) との反応は前述の反応方法 (1) により、下記式 (81) で表される化合物と化合物 (e) 又は化合物 (f) との反応は前述の反応方法 (2) により行えばよい。



10 (式中、 R^{51} は分子量 1000 以下の有機基を示す。)

α , β -不飽和カルボニルシラン化合物 (i)

分子内に少なくとも 1 個の含珪素特性基と少なくとも 1 個の α , β -不飽和カルボニル基を有する化合物であり、以下のような反応による反応生成物 (i-1) ~ (i-5) を含む。

15 反応生成物 (i-1): 下記式 (59) で表される多価 (メタ) アクリレート化合物の α , β -不飽和カルボニル基に、上記アミノシラン化合物 (c) のアミノ基、又は、上記メルカプトシラン化合物 (e) 又は上記メルカプトシラン化合物 (f) のメルカプト基をマイケル付加反応させる。

20 反応生成物 (i-2): 下記式 (61) で表されるエポキシ系化合物のエポキシ基に、上記アミノシラン化合物 (c) のアミノ基、又は、上記メルカプトシラン化合物 (e) 又は上記メルカプトシラン化合物 (f) のメルカプト基とを反応させる。

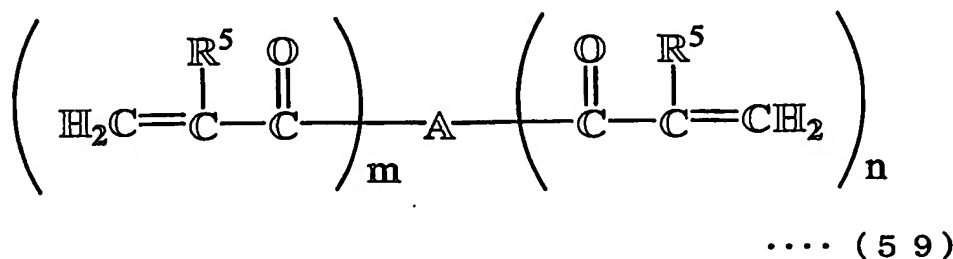
反応生成物 (i-3): 下記式 (62) で表されるイソシアネート系化合物のイソシアネート基に、化合物 (CA) 又は上記メルカプトシラン化合物 (f) から選ばれる 1 種の化合物のアミノ基、ヒドロキシル基又はメルカプト基とを反応させる。

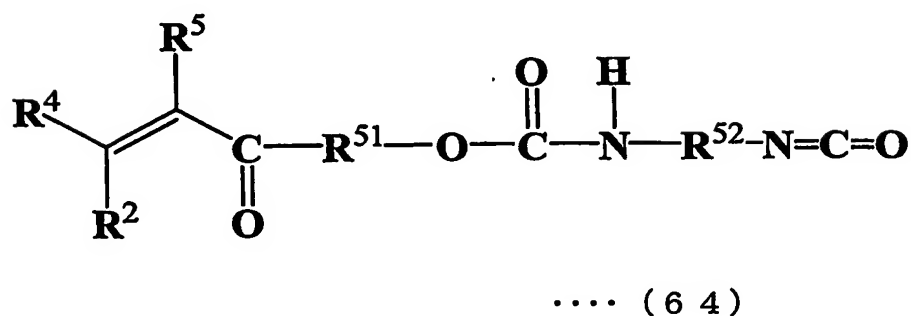
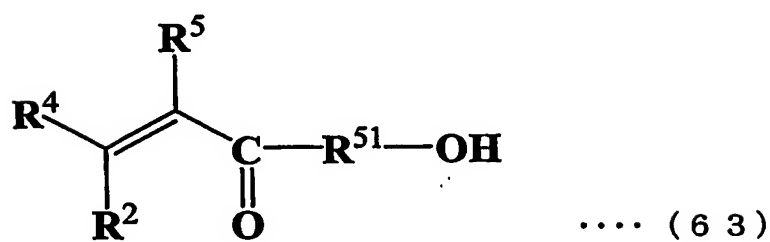
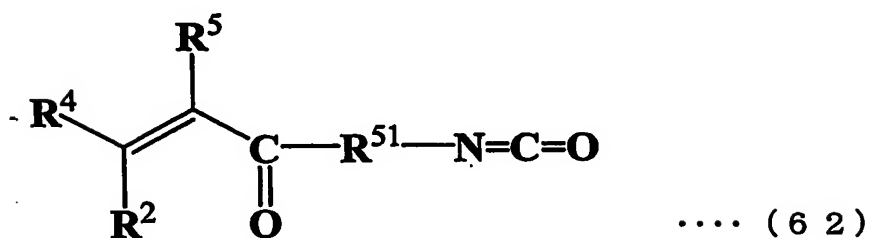
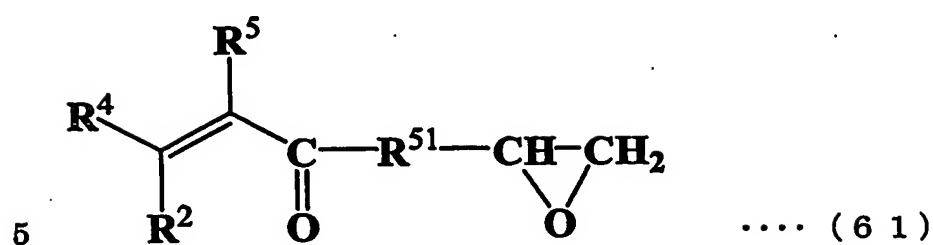
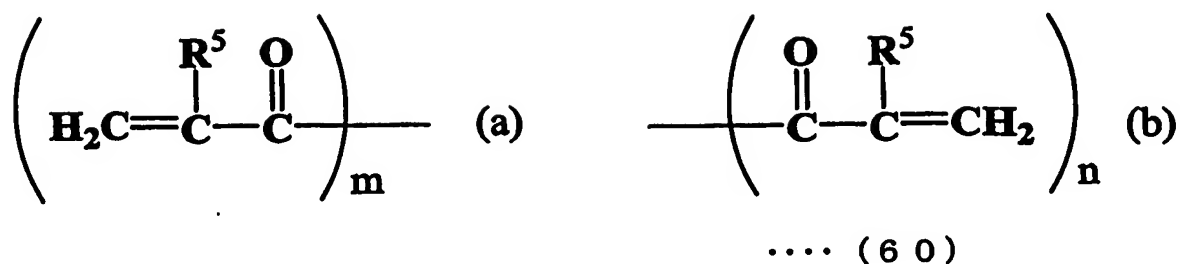
- 5 反応生成物 (i-4): 下記式 (63) で表されるヒドロキシル化合物のヒドロキシル基に、上記化合物 (CC) に属する化合物のイソシアネート基を反応させる。

- 10 反応生成物 (i-5): 下記式 (63) のヒドロキシル化合物のヒドロキシル基と後述の化合物 (z) のイソシアネート基とを反応させることで下記式 (64) で表されるような分子内にイソシアネート基及び α , β -不飽和カルボニル基を有する反応生成物 (i-o-z) を調製し、これに、上記化合物 (CA) 及び上記メルカプトシラン化合物 (f) から選ばれる化合物のアミノ基、ヒドロキシル基又はメルカプト基を反応させる。

- 15 また、上記 α , β -不飽和カルボニル化合物 (i) は、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド等の分子内に α , β -不飽和カルボニル基を有する酸塩化物を上記アミノシラン化合物 (c)、上記ヒドロキシシラン化合物 (d)、上記メルカプトシラン化合物 (e) 及び (f) のいずれかと反応させることにより合成することもできる。

20





10 (上記式中、 R^2 、 R^4 、 R^5 は前述と同じ規定による基である。Aは、

分子内に式 (60) の (a) で示される基と式 (60) の (b) で示される基とを有する (メタ) アクリル系化合物の残基を示し、 m 及び n は 1 ~ 3 の整数をそれぞれ示す。また、一分子中に含まれる複数の R^{51} は、同じでも異なってもよい。 R^{51} は分子量 1,000 以下の有機基を示す。

5 R^{52} は、後述するポリイソシアネート化合物 (z) のイソシアネート基以外の残基を示す。

上記式 (59) で表される多価 (メタ) アクリレート化合物 (メタクリルアクリル) には、ブタンジオール、ヘキサジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリン、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリオール化合物のポリアクリレート若しくはポリメタクリレートがあり、具体例として、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、

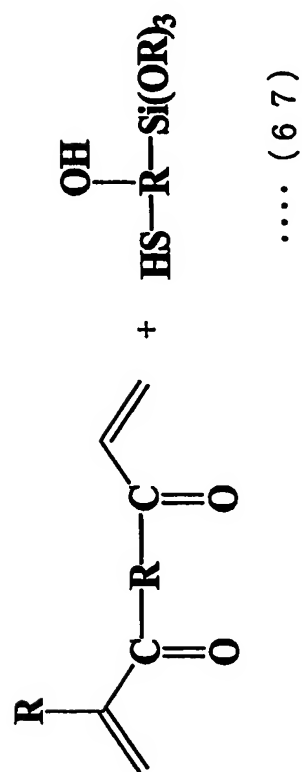
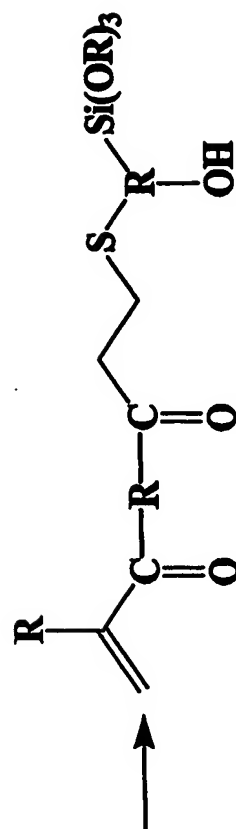
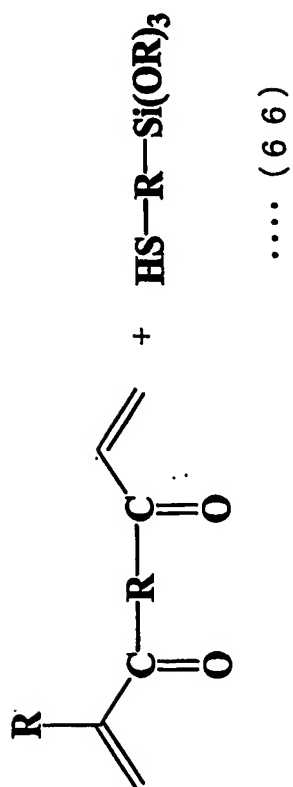
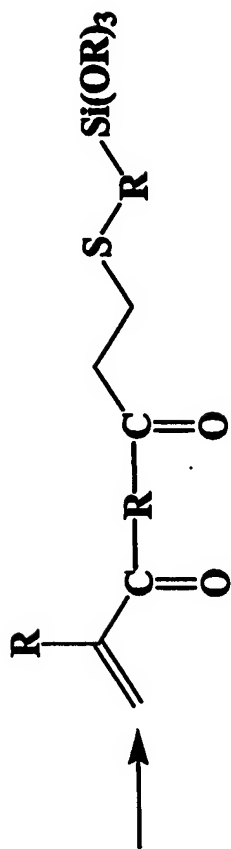
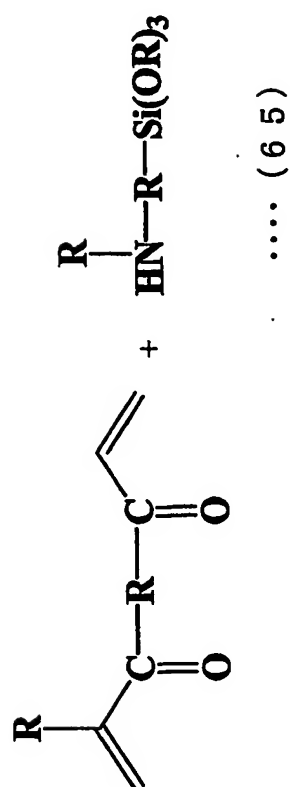
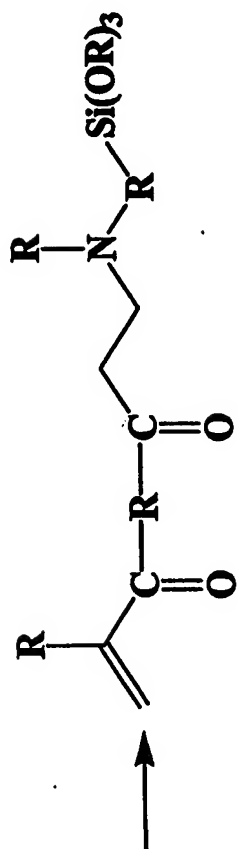
10 トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート等が挙げられる。上記ポリオール化合物の

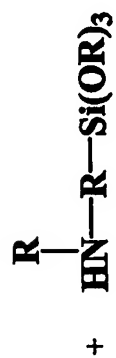
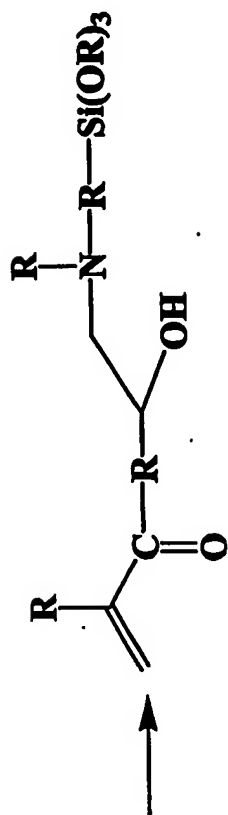
20 ポリグリシジルエーテルの (メタ) アクリル酸付加物として市販されている共栄化学社製製品 (商品名: エポキシエステル 40EM、70PA、200PA、80MF、3002M、30002A) 等も使用可能であるが、これらに限定されるものではない。

上記式 (59) の多価 (メタ) アクリレート化合物と、上記アミノシ

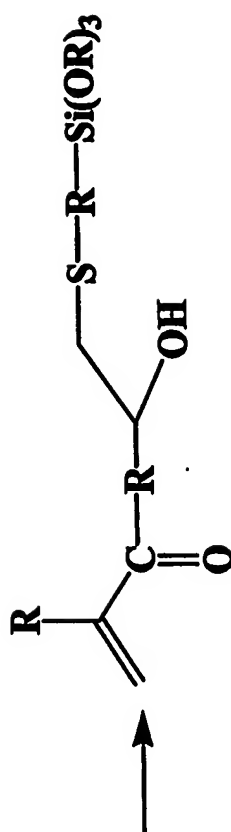
ラン化合物 (c)、上記メルカプトシラン化合物 (e) 及び (f) から選ばれる化合物のアミノ基又はメルカプト基との反応によって反応生成物 (i-1) を得るマイケル付加反応は、前述の反応方法 (1) により行えばよい。この際、下記式 (65) (多価 (メタ) アクリレート化合物と化合物 (c) との反応)、下記式 (66) (多価 (メタ) アクリレート化合物と化合物 (e) との反応) 及び下記式 (67) (多価 (メタ) アクリレート化合物と化合物 (f) との反応) のような反応が進行する。上記式 (61) のエポキシ化合物の具体例としては、グリシジル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフルル (メタ) アクリレート等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

上記式 (61) のエポキシ化合物のエポキシ基と、上記アミノシラン化合物 (c)、上記メルカプトシラン化合物 (e) 及び (f) から選ばれる化合物のアミノ基又はメルカプト基とから反応生成物 (i-2) を得る反応は、前述の反応方法 (1) により行えばよい。この際、下記式 (68) (エポキシ化合物と化合物 (c) との反応)、下記式 (69) (エポキシ化合物と化合物 (e) との反応) 及び下記式 (70) (エポキシ化合物と化合物 (f) との反応) のような反応が進行する。尚、以下の記載における反応を示す式において、表記 "R" は、単に有機基が存在することを示すために用いられており、異なる有機基であっても同じ R で示している。

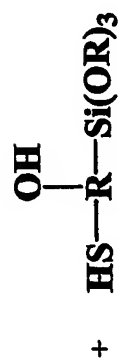
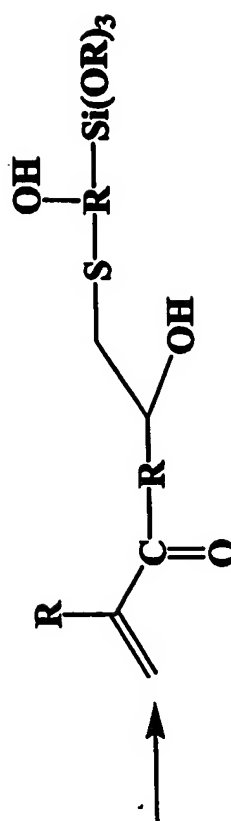




.... (68)



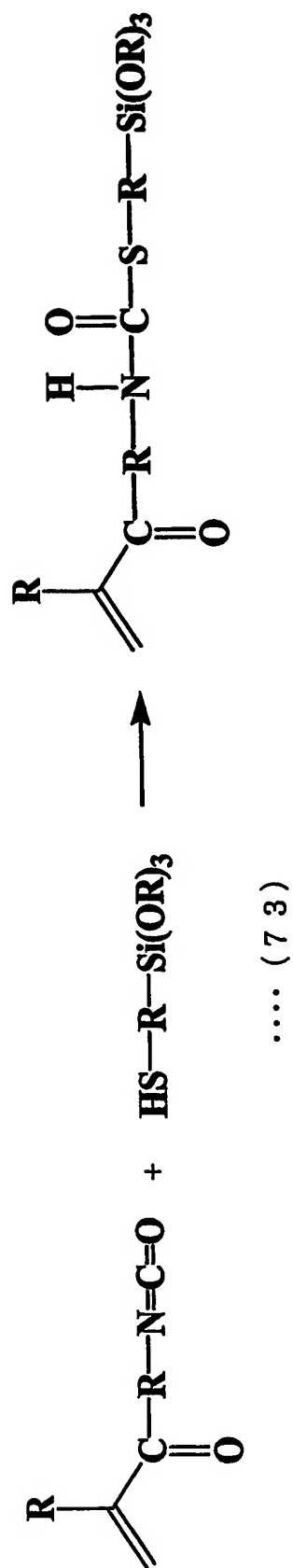
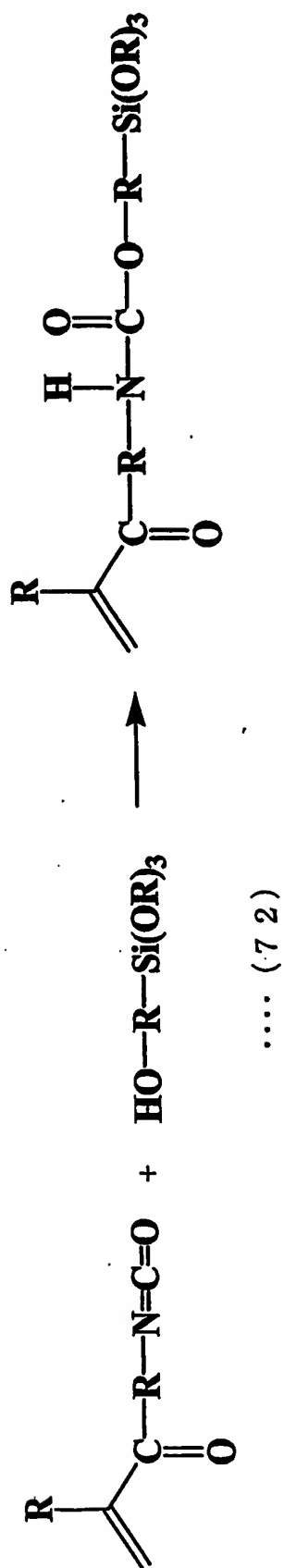
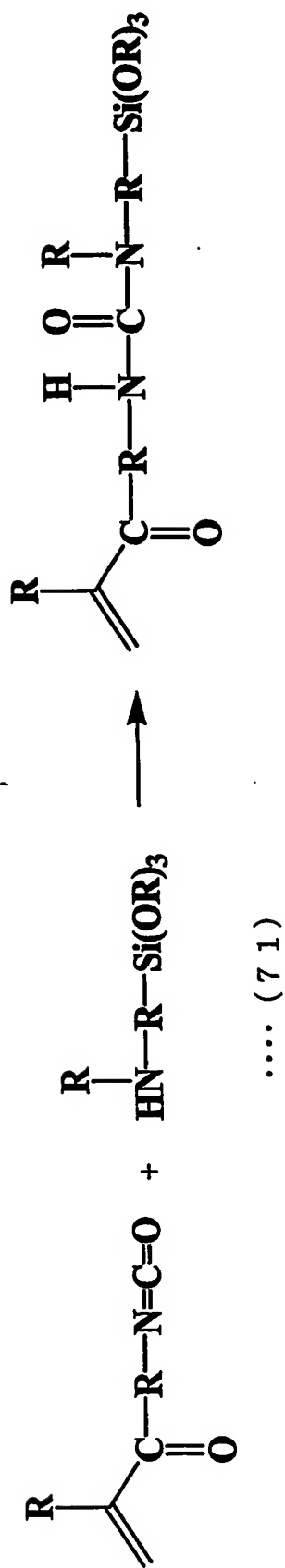
.... (69)



.... (70)

上記式(62)のイソシアネート化合物の具体例としては、2-メタクリロイロキシエチルイソシアネート、昭和電気社製製品(商品名:カレンズMOI)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

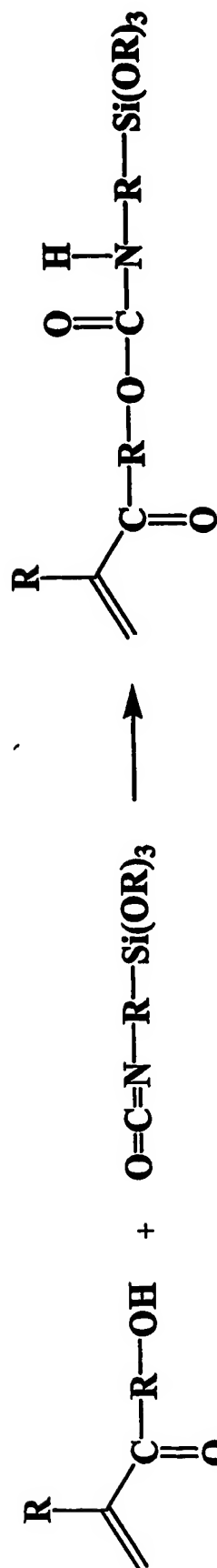
上記式(62)のイソシアネート化合物のイソシアネート基と、上記
5 化合物(CA)及び上記メルカプトシラン化合物(f)から選ばれる化合物のアミノ基、ヒドロキシル基又はメルカプト基との反応によって反応生成物(i-3)を得る反応は、前述の反応方法(1)により行えばよい。この際、下記式(71)(イソシアネート化合物と化合物(c)との反応)、下記式(72)(イソシアネート化合物と化合物(d)との反
10 応)及び下記式(73)(イソシアネート化合物と化合物(e)との反応)のような反応が進行する。また、化合物(CA)及びメルカプトシラン化合物(f)から選ばれる化合物が、イソシアネート基に対する反応性官能基を複数有する場合、そのうちの1つの反応性官能基がイソシアネート化合物のイソシアネート基と反応した化合物の混合物になる。例え
15 ばヒドロキシル基とメルカプト基が共存する化合物を用いた場合、下記式(72)及び下記式(73)の反応物の混合物になる。



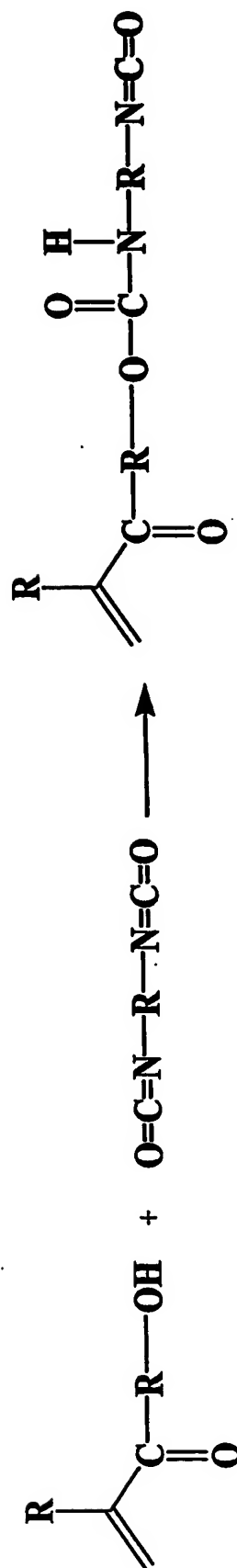
上記式(63)のヒドロキシル化合物の具体例としては、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N-メチルロールアクリルアミド等のヒドロキシ基含有(メタ)アクリレート等が
5 挙げられるが、これらに限定されるものではない。

上記式(63)のヒドロキシル化合物のヒドロキシル基と、上記化合物(CC)に属する化合物のイソシアネート基あるいはイソチオシアネート基との反応によって反応生成物(i-4)を得る反応は、前述の反応方法(1)により行えばよい。この際、下記式(74)のような反応
10 が進行する。

反応生成物(i-5)の合成において、上記式(63)のヒドロキシル化合物のヒドロキシル基とポリイソシアネート化合物(z)のイソシアネート基とを反応させて上記式(64)の反応生成物(i o - z)を合成する反応は、前述の反応方法(1)により行えばよい。この際、下
15 記式(75)のような反応が進行する。

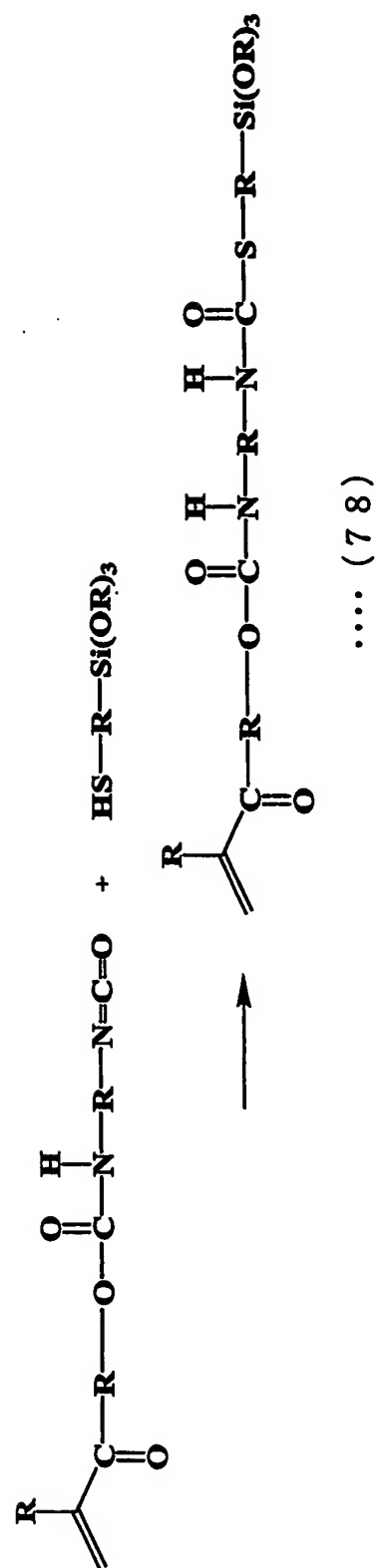
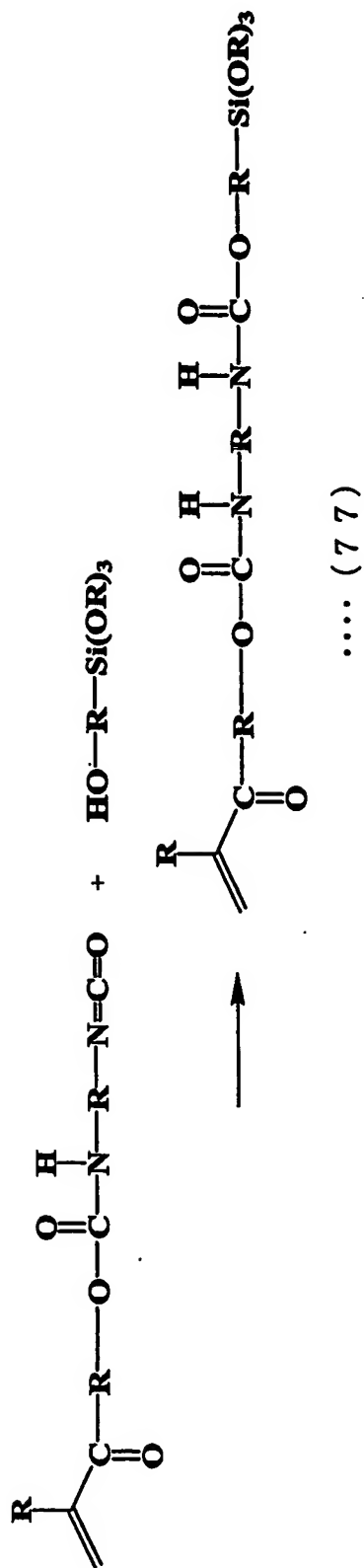
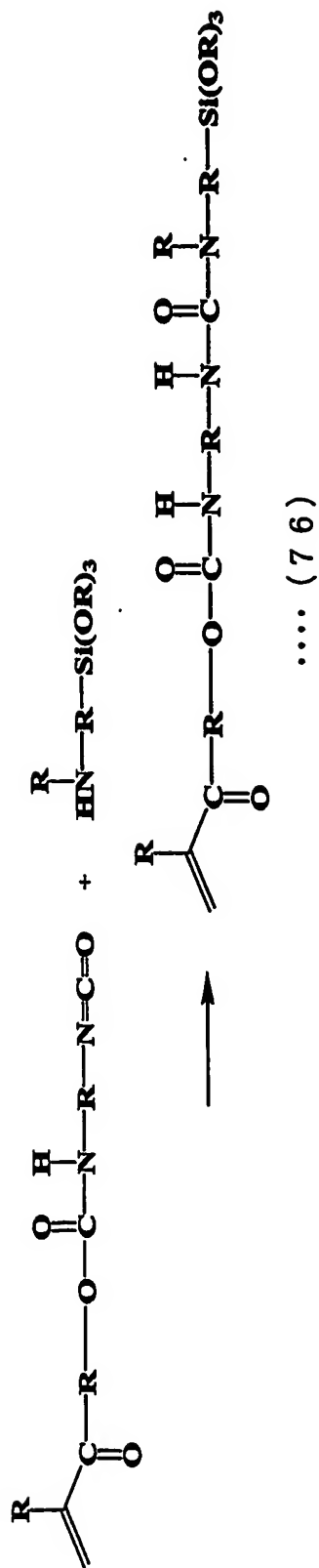


..... (74)



..... (75)

上記式 (63) のヒドロキシル化合物のヒドロキシル基と上記ポリイソシアネート化合物 (z) のイソシアネート基とを反応させて生成する上記式 (64) の反応生成物 (i o - z) と、上記化合物 (CA) 及び上記メルカプトシラン化合物 (f) から選ばれる化合物のアミノ基、ヒドロキシル基又はメルカプト基との反応により反応生成物 (i - 5) を得る反応は、前述の反応方法 (1) により行えばよい。この際、下記式 (76) (反応生成物 (i o - z) とアミノシラン化合物 (c) との反応)、下記式 (77) (反応生成物 (i o - z) とヒドロキシシラン化合物 (d) との反応) 及び下記式 (78) (反応生成物 (i o - z) とメルカプトシラン化合物 (e) との反応) のような反応が進行する。また、化合物 (CA) が、イソシアネート基に対する反応性官能基を複数有する場合、そのうちの1つの反応性官能基が反応生成物 (i o - z) のイソシアネート基と反応した化合物の混合物になる。例えば、ヒドロキシル基とメルカプト基が共存する化合物 (f) を用いた場合、下記式 (77) 及び (78) の反応物の混合物になる。



アルケニルシラン化合物 (i)

分子内に少なくとも1個の含珪素特性基と少なくとも1個のアルケニル基とを有する化合物であり、下記のような反応によって得られる反応生成物 (i-1) ~ (i-13) が含まれる。

- 5 反応生成物 (j-1): 下記式 (79) で表される多価アリル化合物の α , β -不飽和カルボニル基と、アミノシラン化合物 (c)、メルカプトシラン化合物 (e) 及び (f) から選ばれる化合物のアミノ基又はメルカプト基とを反応させる。

- 10 反応生成物 (j-2): 下記式 (81) で表されるエポキシ化合物のエポキシ基と、アミノシラン化合物 (c)、メルカプトシラン化合物 (e) 及び (f) から選ばれる化合物のアミノ基、ヒドロキシル基又はメルカプト基とを反応させる。

- 15 反応生成物 (j-3): 下記式 (82) で表されるイソシアネート化合物のイソシアネート基と、化合物 (CA) 及び化合物 (f) から選ばれる化合物のアミノ基、ヒドロキシル基又はメルカプト基とを反応させる。

反応生成物 (j-4): 下記式 (83) で表されるヒドロキシル化合物のヒドロキシル基と、化合物 (CC) から選ばれる化合物のイソシアネート基又はイソチオシアネート基とを反応させる。

- 20 反応生成物 (j-5): 下記式 (83) で表されるヒドロキシル化合物のヒドロキシル基と、後述するポリイソシアネート化合物 (z) のイソシアネート基との反応により合成した下記式 (86) で表されるような分子内にイソシアネート基及びアルケニル基を有する反応生成物 (j-o-z) を合成し、このイソシアネート基と、化合物 (CA) 及びメル

カプトシラン化合物 (f) から選ばれる化合物のアミノ基、ヒドロキシル基又はメルカプト基とを反応させる。

反応生成物 (j-6): 下記式 (84) で表されるチオール化合物のメルカプト基と、化合物 (CC) のイソシアネート基又はイソチオシアネート基とを反応させる。

反応生成物 (j-7): 下記式 (84) で表されるチオール化合物のメルカプト基と、後述するポリイソシアネート化合物 (z) のイソシアネート基との反応により下記式 (87) で表されるような分子内にイソシアネート基及びアルケニル基を有する反応生成物 (j s-z) を合成し、このイソシアネート基と、化合物 (CA) 及びメルカプトシラン化合物 (f) から選ばれる化合物のアミノ基、ヒドロキシル基又はメルカプト基とを反応させる。

反応生成物 (j-8): 下記式 (84) で表されるチオール化合物のメルカプト基と、 α , β -不飽和カルボニルシラン化合物 (i) の α , β -不飽和カルボニル基とを反応させる。

反応生成物 (j-9): 下記式 (84) で表されるチオール化合物のメルカプト基と、エポキシシラン化合物 (h) のエポキシ基とを反応させる。

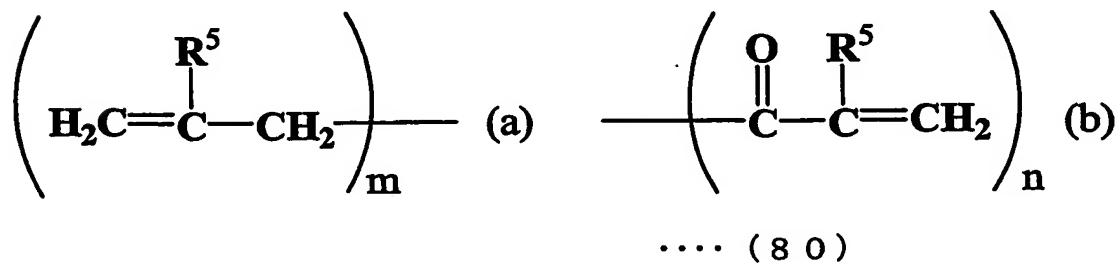
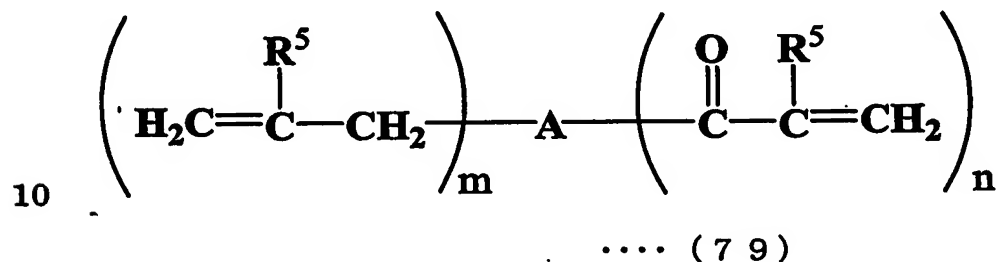
反応生成物 (j-10): 下記式 (85) で表されるアミン化合物のアミノ基と、化合物 (CC) のイソシアネート基又はイソチオシアネート基とを反応させる。

反応生成物 (j-11): 下記式 (85) で表されるアミン化合物のアミノ基と、ポリイソシアネート化合物 (z) のイソシアネート基との反応により下記式 (88) で表されるような分子内にイソシアネート基

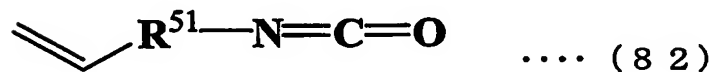
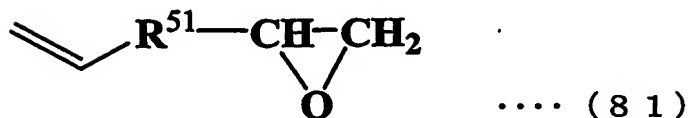
及びアルケニル基を有する反応生成物 (j n - z) を合成し、このイソシアネート基と、化合物 (CA) 及びメルカプトシラン化合物 (f) から選ばれる化合物のアミノ基、ヒドロキシル基又はメルカプト基とを反応させる。

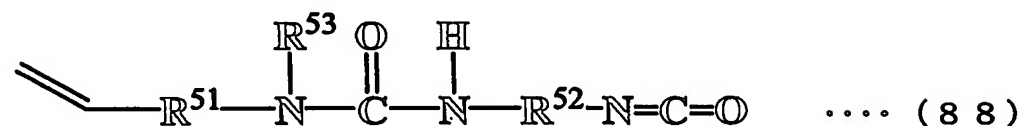
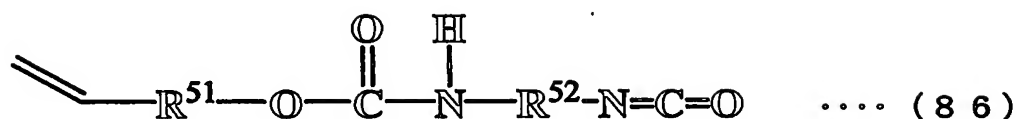
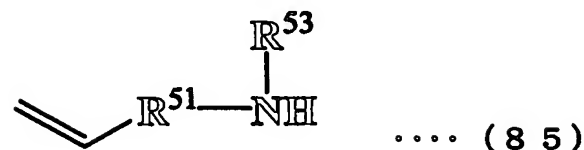
- 5 反応生成物 (j - 1 2): 下記式 (8 5) で表されるアミン化合物のアミノ基と、 α , β -不飽和カルボニルシラン化合物 (i) の α , β -不飽和カルボニル基とを反応させる。

反応生成物 (j - 1 3): 下記式 (8 5) で表されるアミン化合物のアミノ基と、エポキシシラン化合物 (h) のエポキシ基とを反応させる。



15



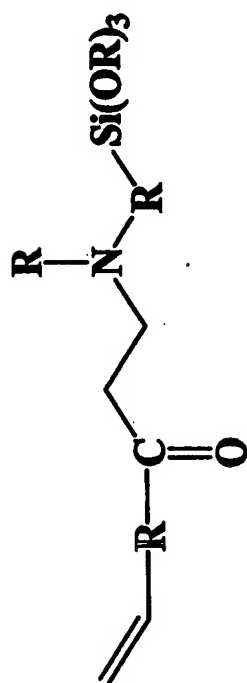


(上記式中、 R^5 、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} は、前述と同じ規定による基である。 R^{53} は、水素原子または分子量1,000以下の有機基を示し、上記含珪素特性基を含んでいてもよい。Aは、分子内に前記式(80)の(a)で示される基及び式(80)の(b)で示される基を有する(メタ)アクリル系化合物の残基を示し、m及びnは1~3の整数をそれぞれ示す。一分子中に含まれる複数の R^5 は、同じであっても異なってもよい。)

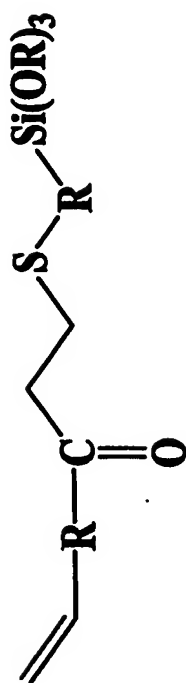
上記式(79)の多価アリル化合物は、上記式(59)の多価(メタ)アクリレート化合物の一末端が(メタ)アクリロイル基からアリル基に置換された化合物に相当する。従って、多価アリル化合物の具体例としては、式(59)の多価(メタ)アクリレート化合物の上記具体例にお

ける一末端の（メタ）アクリロイル基をアリル基に置換した化合物が挙げられる。

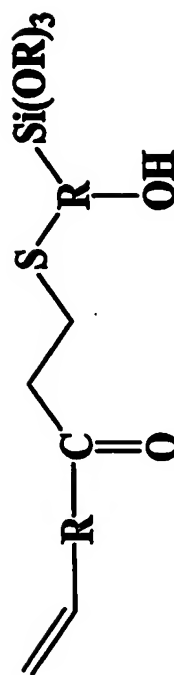
上記式（79）の多価アリル化合物とアミノシラン化合物（c）、メルカプトシラン化合物（e）及び（f）から選ばれる化合物とのマイケル付加反応による反応生成物（j-1）の合成は、前述の反応方法（1）により行えばよい。この際、下記式（89）（多価アリル化合物と化合物（c）との反応）、下記式（90）（多価アリル系化合物と化合物（e）との反応）及び下記式（91）（多価アリル化合物と化合物（f）との反応）のような反応が進行する。



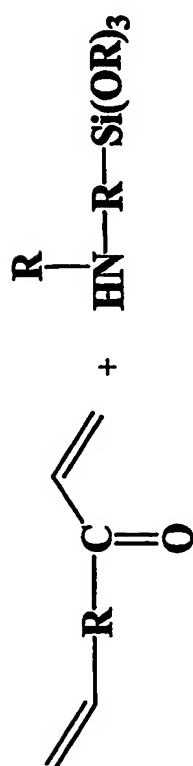
.... (89)



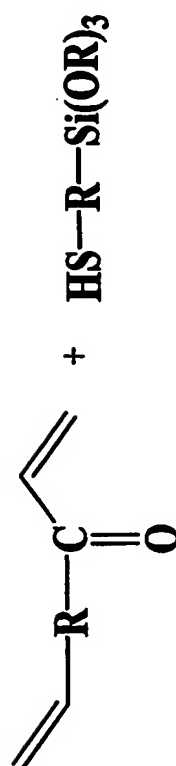
.... (90)



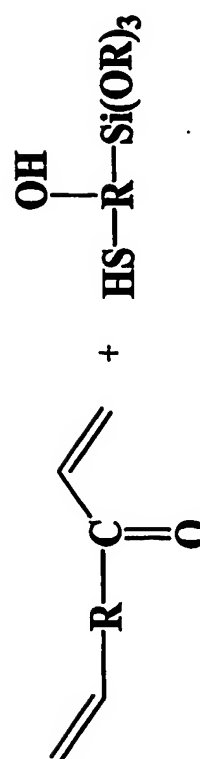
.... (91)



+



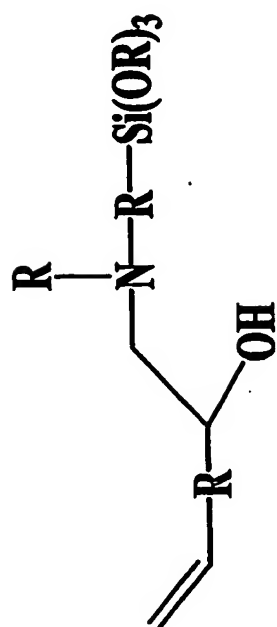
+



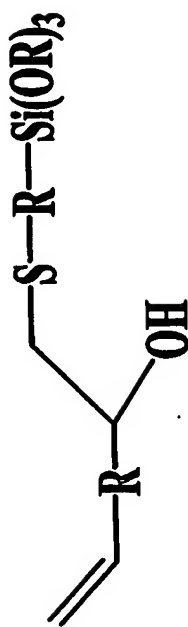
+

上記式(81)のエポキシ化合物の具体例としては、アリルグリシジルエーテル、3-ビニルシクロヘキセンオキシド、ダイソー社製製品(商品名:ネオアリルG)、ダイセル化学工業社製製品(商品名:セロキサイド2000)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

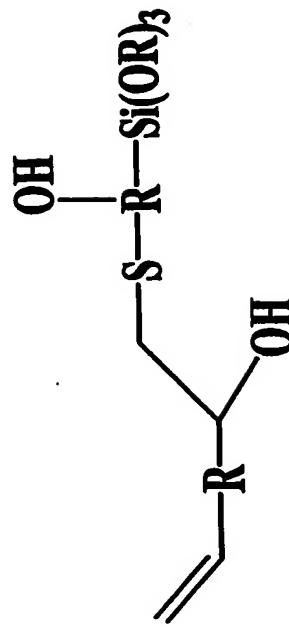
- 5 上記式(81)のエポキシ化合物のエポキシ基と、上記アミノシラン化合物(c)、上記メルカプトシラン化合物(e)及び(f)から選ばれる化合物のアミノ基又はメルカプト基との反応による反応生成物(j-2)の合成は、前述の反応方法(1)により行えばよい。この際、下記式(92)(エポキシ化合物と化合物(c)との反応)、下記式(93)
- 10 (エポキシ化合物と化合物(e)との反応)及び下記式(94)(エポキシ化合物と化合物(f)との反応)のような反応が進行する。



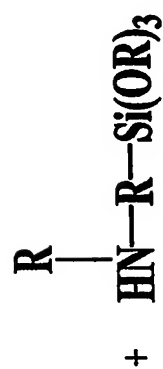
..... (92)



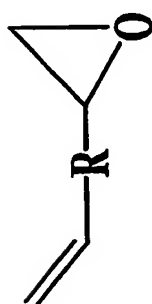
..... (93)



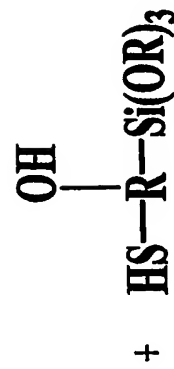
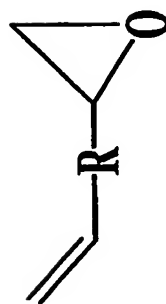
..... (94)



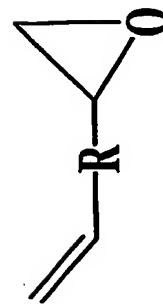
+



+

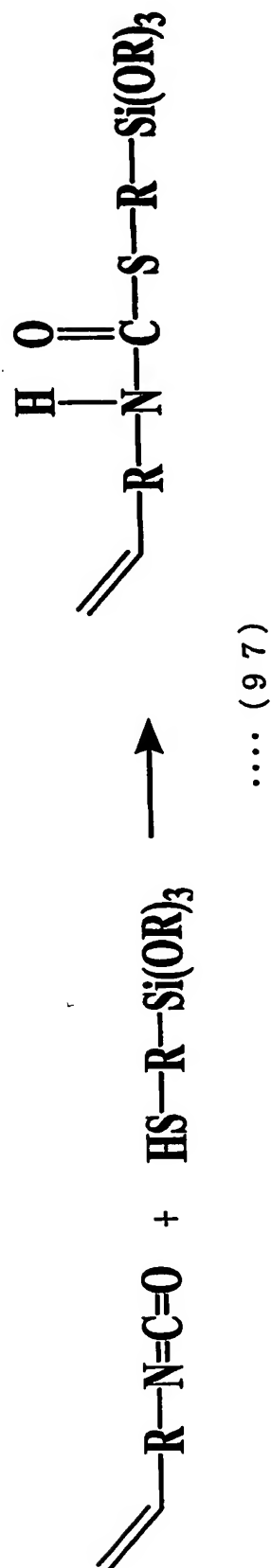
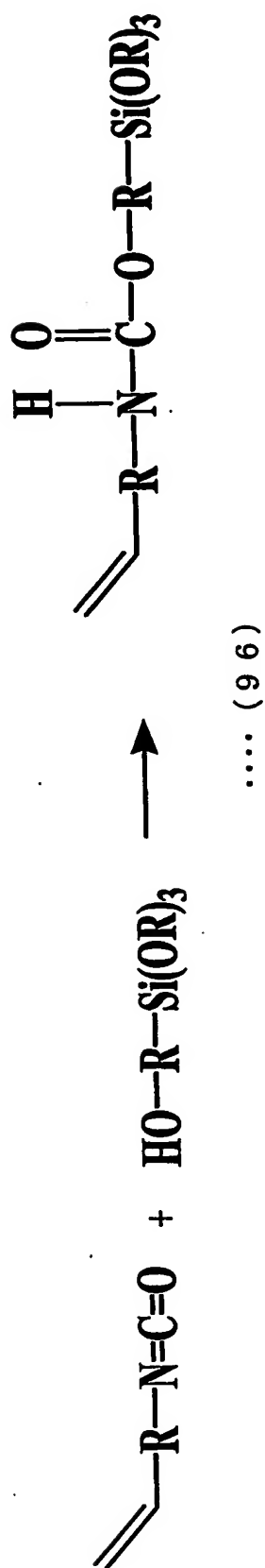
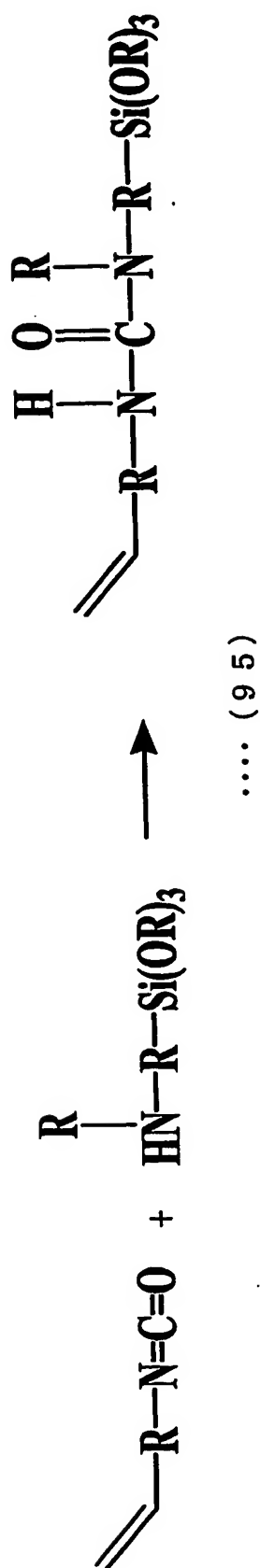


+



上記式(82)のイソシアネート化合物の具体例としては、アリルイソシアネート、*m*-イソプロペニル- α 、 α -ジメチルベンジルイソシアネート、日本サイテックインダストリー社製製品(商品名：*m*-TMI)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

- 5 上記式(82)のイソシアネート化合物のイソシアネート基と、上記化合物(CA)及び上記化合物(f)から選ばれる化合物のアミノ基、ヒドロキシル基又はメルカプト基との反応による反応生成物(j-3)の合成は、前述の反応方法(1)により行えばよい。この際、下記式(95)(イソシアネート化合物と化合物(c)との反応)、下記式(96)
- 10 (イソシアネート化合物と化合物(d)との反応)及び下記式(97)(イソシアネート化合物と化合物(e)との反応)のような反応が進行する。また、化合物(CA)及び上記化合物(f)から選ばれる化合物が、イソシアネート基に対する反応性官能基を複数有する場合、そのうちの1つの反応性官能基がイソシアネート化合物のイソシアネート基と
- 15 反応した化合物の混合物になる。例えば、上記式(55)、(56)のようにヒドロキシル基とメルカプト基が共存する化合物を用いた場合、下記式(96)及び下記式(97)の反応物の混合物になる。

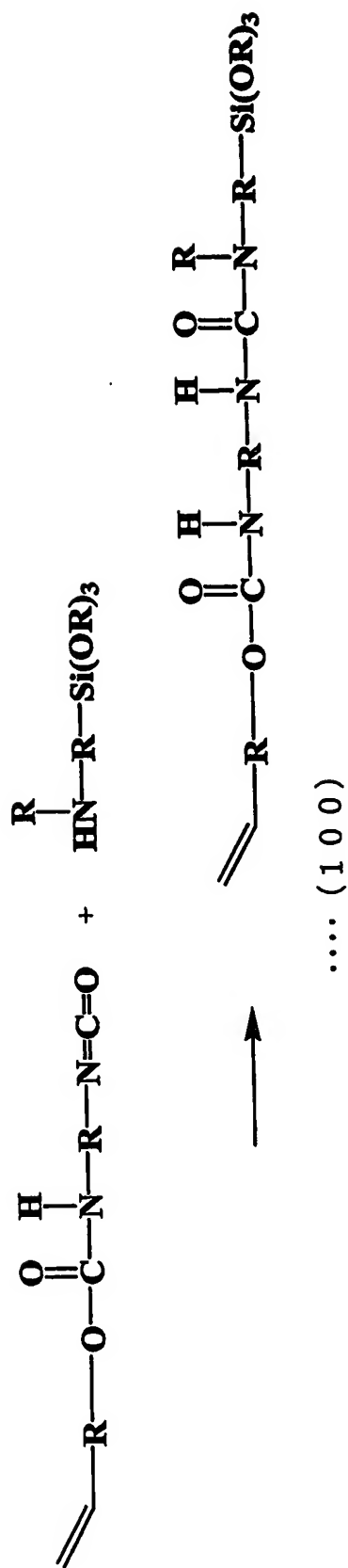
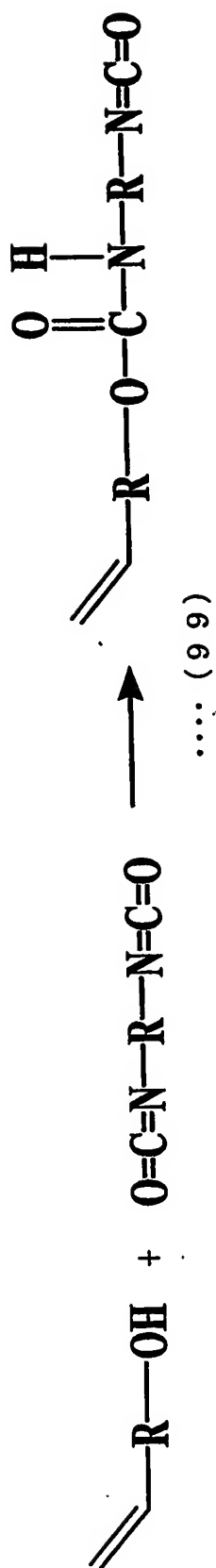
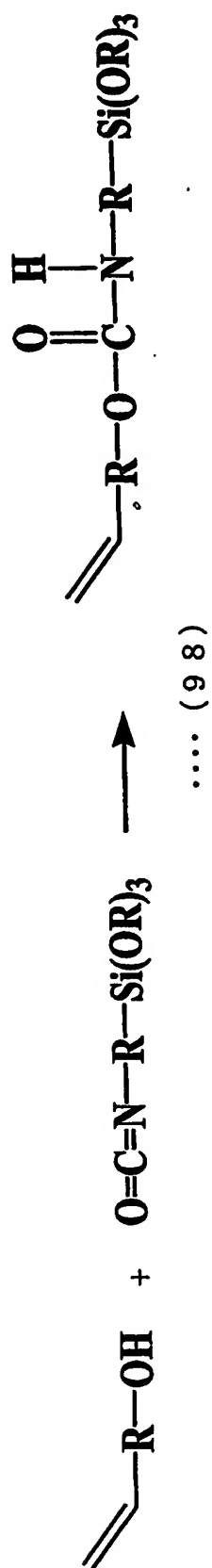


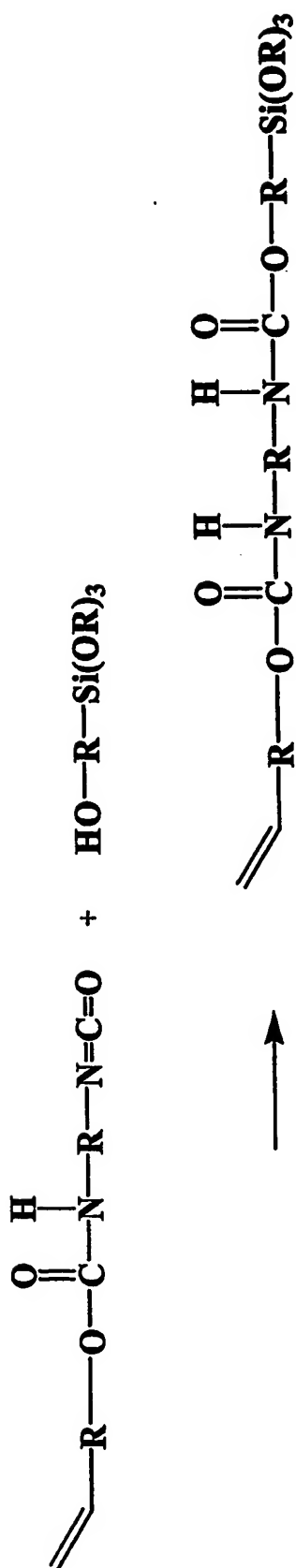
上記式(83)のヒドロキシル化合物の具体例としては、アリルアルコール、ダイセル化学工業社製製品(商品名:プラクセルCF-200)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

上記式(83)のヒドロキシル化合物のヒドロキシル基と、化合物(C
5 C)のイソシアネート基又はイソチオシアネート基との反応による反応生成物(j-4)の合成は、前述の反応方法(1)により行えばよい。この際、下記式(98)のような反応が進行する。

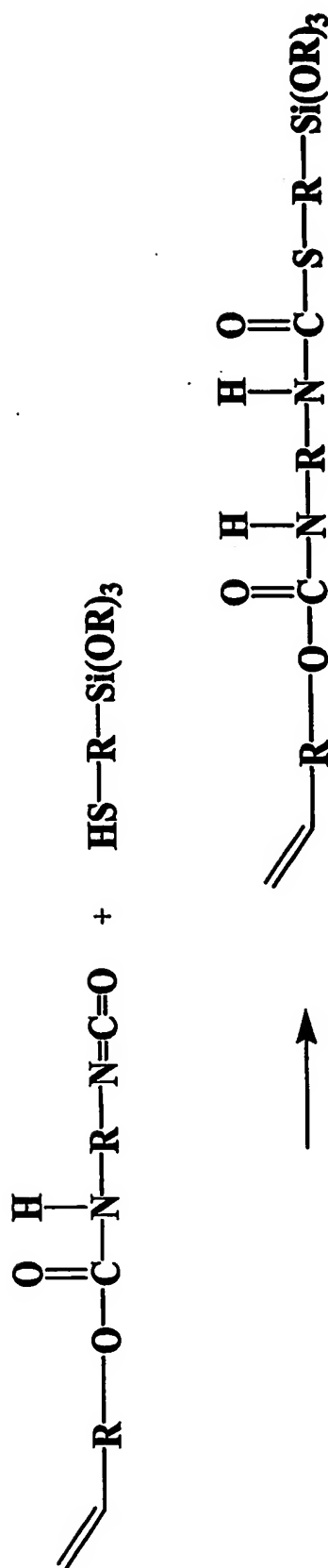
上記式(83)のヒドロキシル化合物のヒドロキシル基と、上記化合物(z)のイソシアネート基との反応による上記式(86)の反応生成
10 物(jo-z)の合成は、前述の反応方法(1)により行えばよい。この際、下記式(99)のような反応が進行する。

上記反応生成物(jo-z)のイソシアネート基と、化合物(CA)のアミノ基、ヒドロキシル基又はメルカプト基との反応による反応生成物(j-5)の合成は、前述の反応方法(1)により行えばよい。この
15 際、下記式(100)(反応生成物(jo-z)と化合物(c)との反応)、下記式(101)(反応生成物(jo-z)と化合物(d)との反応)及び下記式(102)(反応生成物(jo-z)と化合物(e)との反応)のような反応が進行する。また、化合物(CA)が、イソシアネート基に対する反応性官能基を複数有する場合、そのうちの1つの反応性官能
20 基が反応生成物(jo-z)のイソシアネート基と反応した化合物の混合物になる。例えば、ヒドロキシル基とメルカプト基が共存する化合物を用いた場合、下記化101(一般式)及び下記化102(一般式)の反応物の混合物になる。





.... (101)



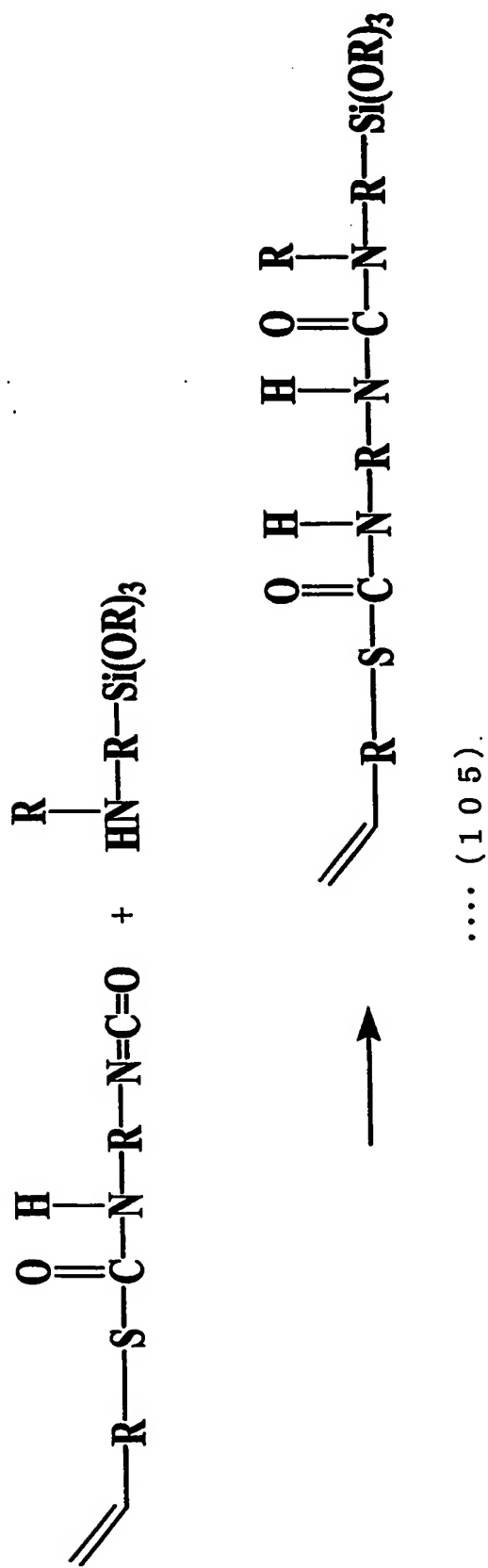
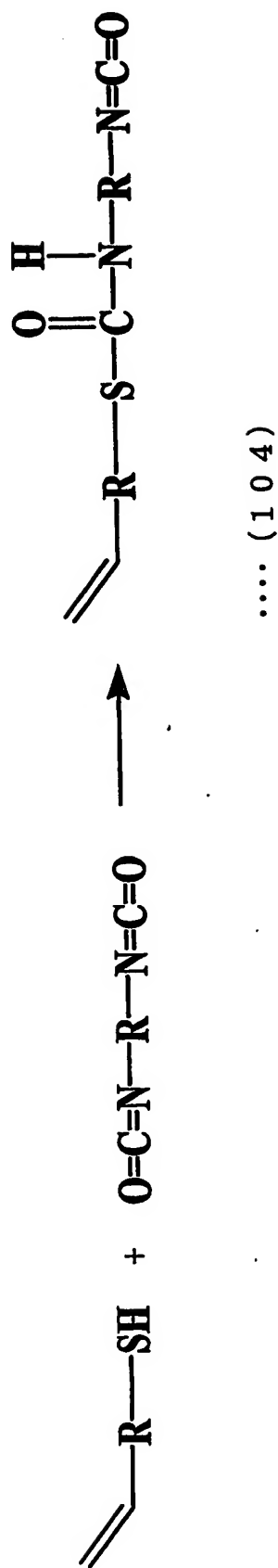
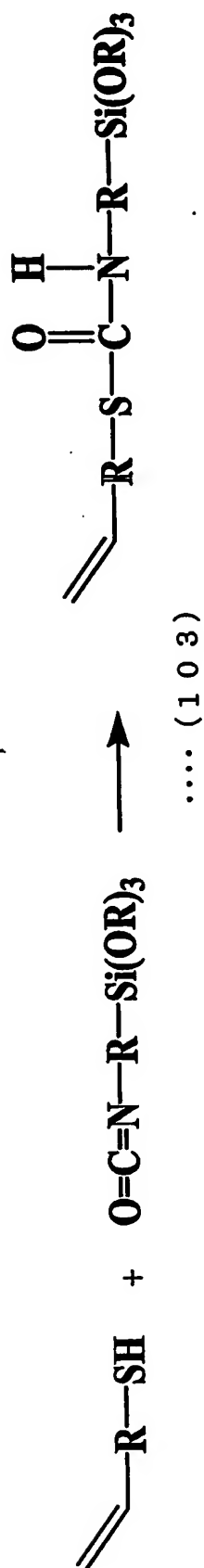
.... (102)

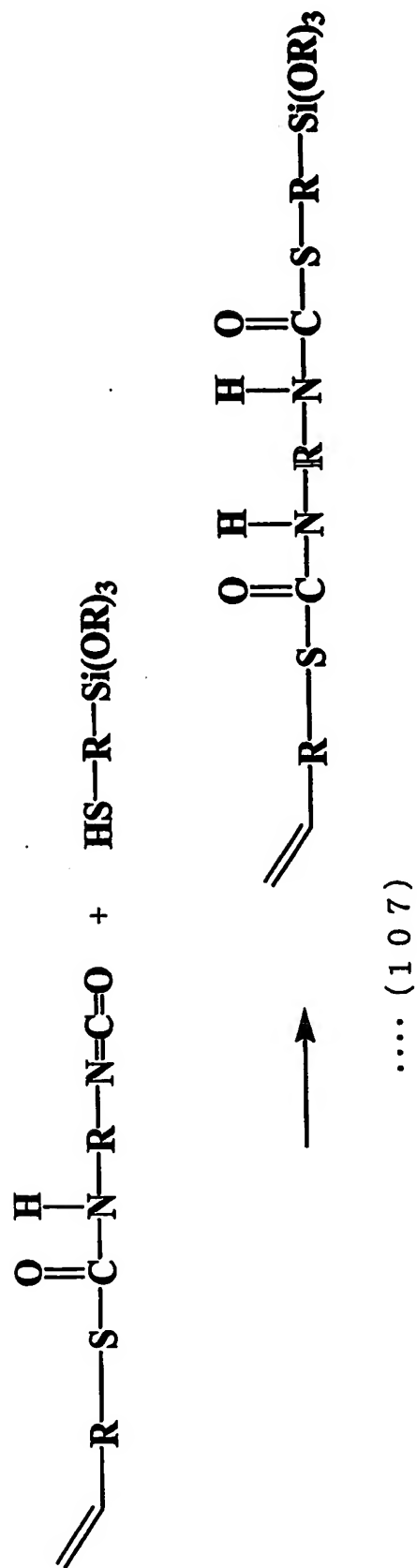
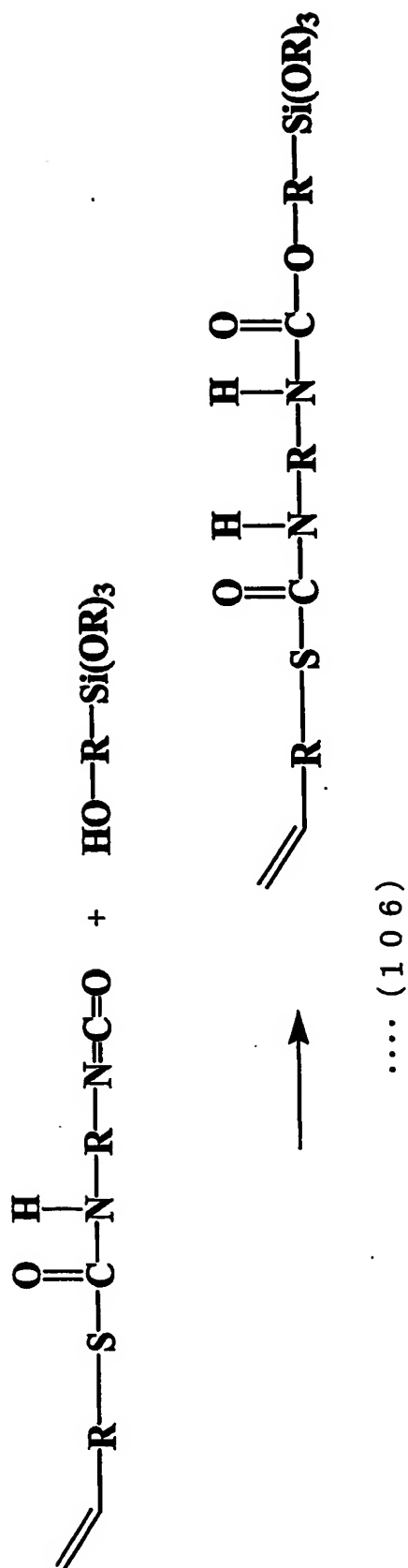
上記式(84)で表されるチオール系化合物の具体例としては、アリルメルカプタン、フルフリルメルカプタン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

上記式(84)のチオール化合物のメルカプト基と、化合物(CC)のイソシアネート基又はイソチオシアネート基との反応による反応生成物(j-6)の合成は、前述の反応方法(1)により行えばよい。この際、下記式(103)のような反応が進行する。

上記式(84)のチオール化合物のメルカプト基と、上記化合物(z)のイソシアネート基との反応による上記式b(87)の反応生成物(j s-z)の合成は、前述の反応方法(1)により行えばよい。この際、下記式(104)のような反応が進行する。

上記式(87)の反応生成物(j s-z)のイソシアネート基と、化合物(CA)及び上記化合物(f)から選ばれる化合物のアミノ基、ヒドロキシル基又はメルカプト基との反応による反応生成物(j-7)の合成は、前述の反応方法(1)により行えばよい。この際、下記式(105)(反応生成物(j s-z)と化合物(c)との反応)、下記式(106)(反応生成物(j s-z)と化合物(d)との反応)及び上記式(107)(反応生成物(j s-z)と化合物(e)との反応)のような反応が進行する。また、化合物(CA)が、イソシアネート基に対する反応性官能基を複数有する場合、そのうちの1つの反応性官能基が反応生成物(j s-z)のイソシアネート基と反応した化合物の混合物になる。例えば、ヒドロキシル基とメルカプト基が共存する化合物を用いた場合、下記式(106)及び下記式(107)の反応物の混合物になる。





上記式(84)のチオール化合物のメルカプト基と、上記化合物(i)の α , β -不飽和カルボニル基との反応による反応生成物(j-8)の合成法は、前述の反応方法(1)により行えばよい。この際、下記式(108)のような反応が進行する。

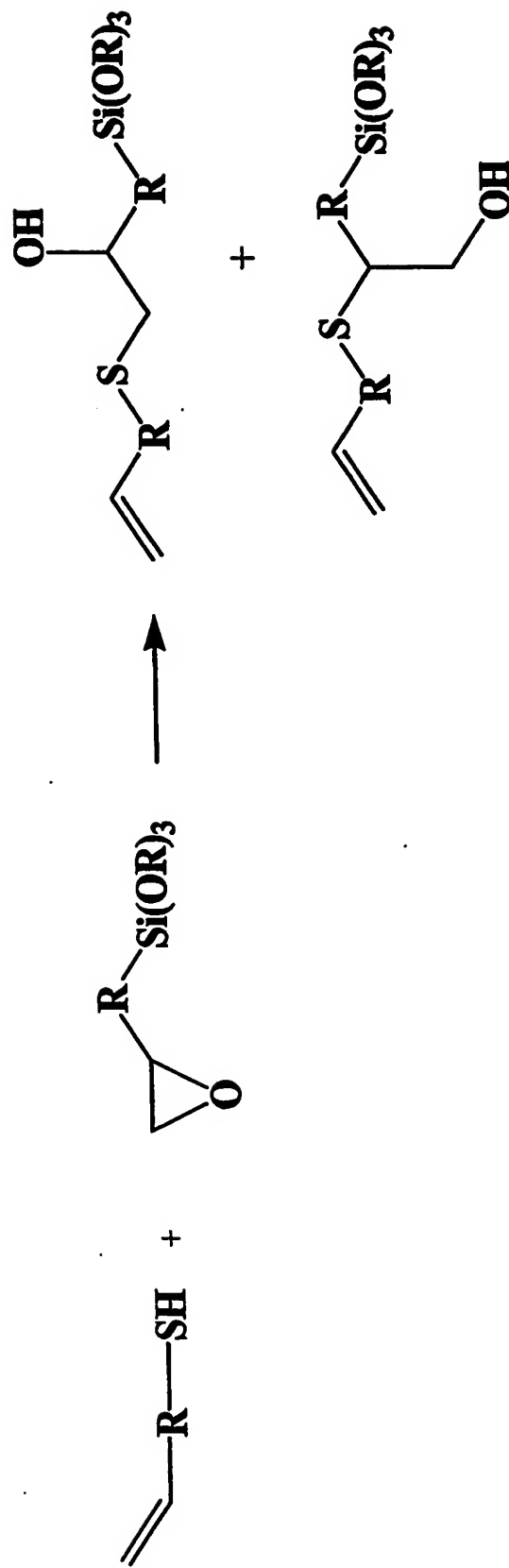
- 5 上記式(84)のチオール化合物のメルカプト基と、上記化合物(h)のエポキシ基との反応による反応生成物(j-9)の合成は、前述の反応方法(1)により行えばよい。一般的に、エポキシ基の開環を伴う反応は、開環の方向によって生成物が2種できる。具体的には、下記式(109)のような反応が進行する。

- 10 上記式(85)のアミン化合物のアミノ基と、化合物(CC)のイソシアネート基又はイソチオシアネート基との反応による反応生成物(j-10)の合成は、前述の反応方法(1)により行えばよい。この際、下記式(110)のような反応が進行する。

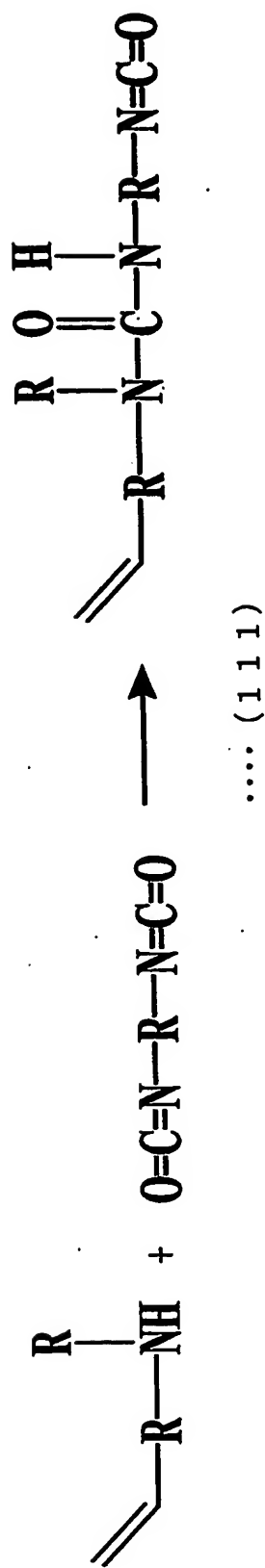
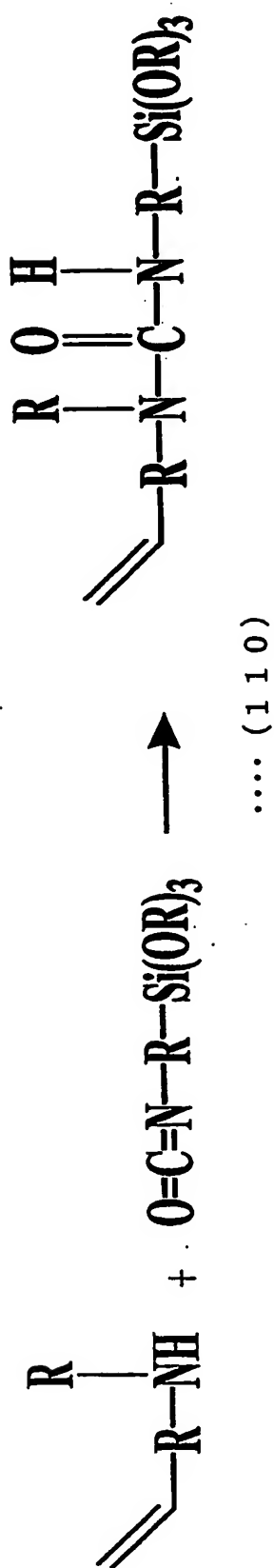
- 15 上記式(85)のアミン化合物のアミノ基と上記化合物(z)のイソシアネート基との反応による上記式(88)の反応生成物(jn-z)の合成は、前述の反応方法(1)により行えばよい。この際、下記式(111)のような反応が進行する。



..... (108)



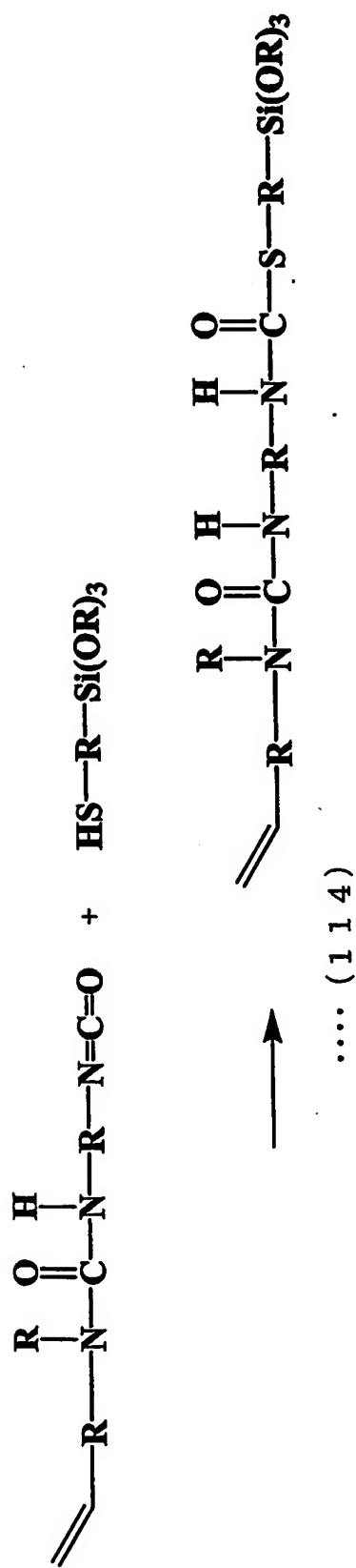
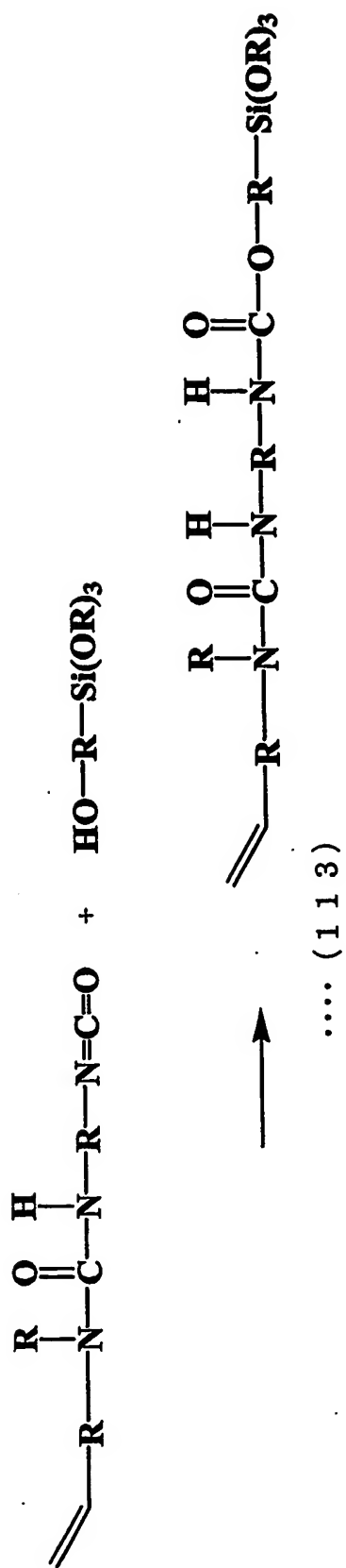
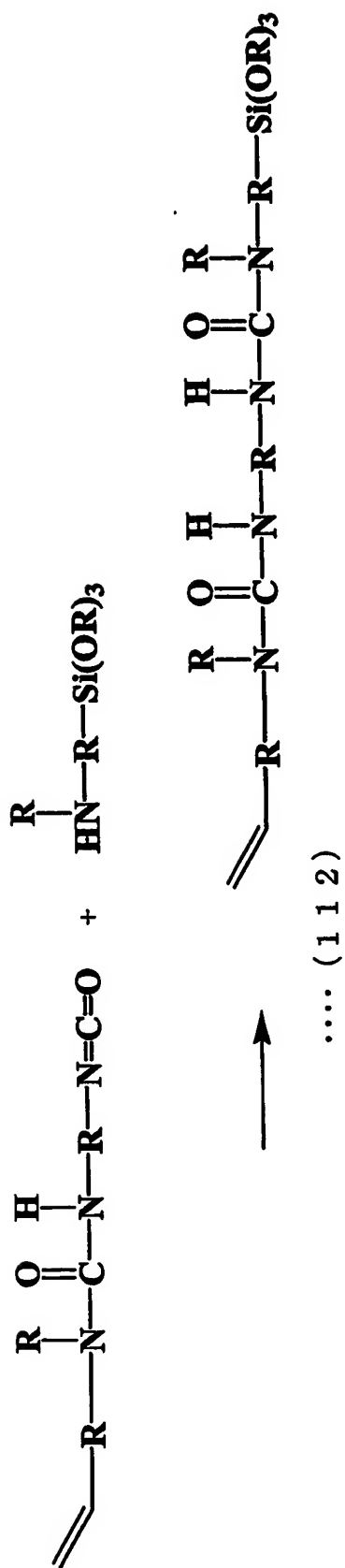
..... (109)

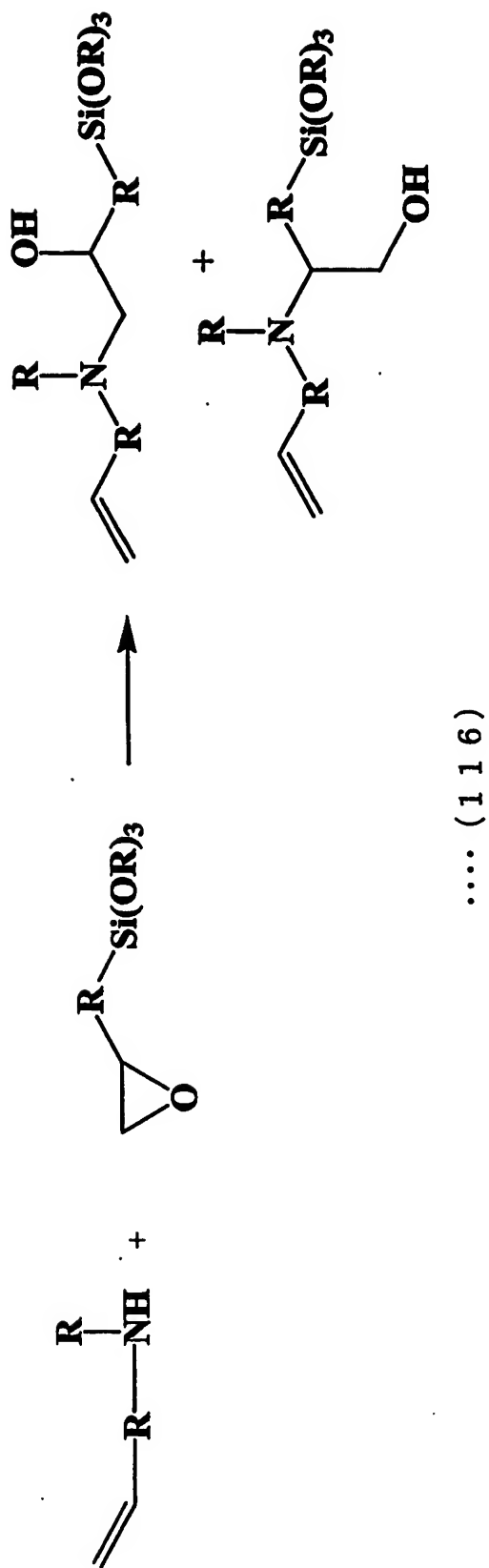
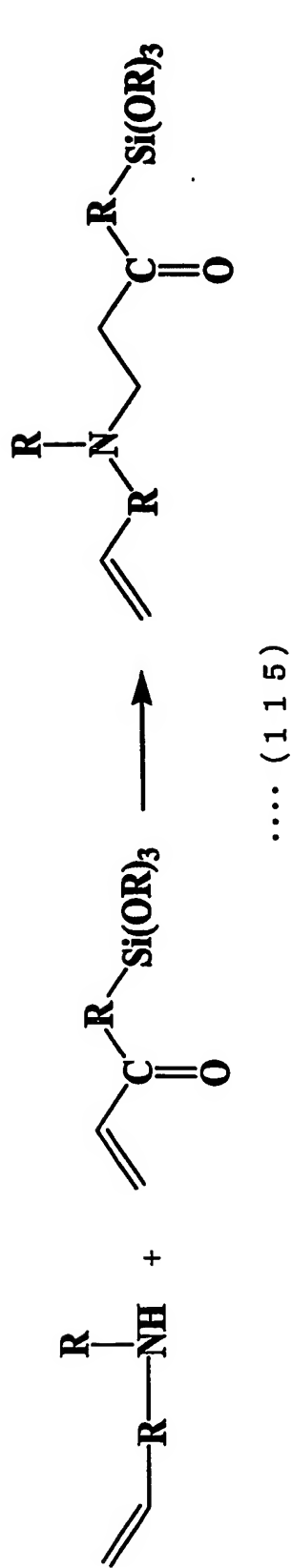


上記式(88)の反応生成物($j n - z$)のイソシアネート基と、化合物(CA)及び上記化合物(f)から選ばれる化合物のアミノ基、ヒドロキシル基又はメルカプト基との反応による反応生成物($j - 11$)の合成は、前述の反応方法(1)により行えばよい。この際、下記式(112)(反応生成物($j n - z$)と化合物(c)との反応)、下記式(113)(反応生成物($j n - z$)と化合物(d)との反応)及び下記式(114)(反応生成物($j n - z$)と化合物(e)との反応)のような反応が進行する。また、化合物(CA)が、イソシアネート基に対する反応性官能基を複数有する場合、そのうちの1つの反応性官能基が反応生成物($j n - z$)のイソシアネート基と反応した化合物の混合物になる。例えば、ヒドロキシル基とメルカプト基が共存する化合物を用いた場合、下記式(113)及び(114)の反応物の混合物になる。

上記式(85)のアミン化合物のアミノ基と、上記化合物(i)の α , β -不飽和カルボニル基との反応による反応生成物($j - 12$)の合成は、前述の反応方法(1)により行えばよい。この際、下記式(115)のような反応が進行する。

上記式(85)のアミン化合物のアミノ基と、上記化合物(h)のエポキシ基との反応による反応生成物($j - 13$)の合成は、前述の反応方法(1)により行えばよい。一般的に、エポキシ基の開環を伴う反応は、開環の方向によって生成物が少なくとも2種できる。具体的には、下記式(116)のような反応が示される。





また、上記アルケニルシラン化合物 (j) には、分子内に含珪素特性基と極性要素部分とアルケニル基とを有する化合物も含まれる。そのような化合物は市販品として入手可能である。市販品として、信越化学工業社製製品 (商品名: KBM 576、X-12-575、X-12-577、X-12-563B、X-12-565) 等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

アミノシラン化合物 (k-1)

アミノシラン化合物 (k-1) は、分子内に少なくとも1個の含珪素特性基及び少なくとも1個の第1級アミノ基を有し、アミノシラン化合物 (c) の原料である。具体例として、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、4-アミノ-3-ジメチルブチルトリメトキシシラン、4-アミノ-3-ジメチルブチルメチルジメトキシシラン、4-アミノ-3-ジメチルブチルトリエトキシシラン、4-アミノ-3-ジメチルブチルメチルジエトキシシラン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。市販品として入手可能である。上記化合物の中でも、反応のし易さ、広く市販され入手の容易さの点から、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、4-アミノ-3-ジメチルブチルトリメトキシシランが好ましい。

アミノシラン化合物 (k-2)

アミノシラン化合物 (k-2) は、分子内に少なくとも1個の含珪素特性基、少なくとも1個の第1級アミノ基及び少なくとも1個の第2級

アミノ基を有し、アミノシラン化合物(c)の原料である。具体例としては、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、
5 N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、
N-3-[アミノ(ジプロピレンオキシ)]アミノプロピルトリメトキシシラン、(アミノエチルアミノメチル)フェネチルトリメトキシシラン、
N-(6-アミノヘキシル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-11-アミノウンデシルトリメトキシシラン等
10 が挙げられるが、これらに限定されるものではない。市販品として入手可能である。上記化合物)の中でも、反応のし易さ、広く市販され入手の容易さの点から、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジ
15 メトキシシランが好ましい。

α, β-不飽和カルボニル化合物(1)

上記化合物(1)は、分子内に少なくとも1個のα, β-不飽和カルボニル基を有する化合物で、(メタ)アクリル酸系化合物、ビニルカルボニル系化合物、マレイン酸系化合物、マレイミド系化合物に大別できる。

20 (メタ)アクリル酸系化合物としては、(メタ)アクリル酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレ

- ート、イソアミル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ボルニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジアセトン（メタ）アクリレート、イソブトキシメチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、7-アミノ-3, 7-ジメチルオクチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N- ϵ -オクチル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、

N-メチロール (メタ) アクリルアミド、ダイアセトン (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジエチル (メタ) アクリルアミド、N- [3- (ジメチルアミノ) プロピル] メタクリルアミド、(メタ) アクリロイルモルホリン、コハク酸 2- (メ
5 タ) アクリロイルオキシエチル、マレイン酸、マレイン酸 2- (メタ) アクリロイルオキシエチル、フタル酸 2- (メタ) アクリロイルオキシエチル、ヘキサヒドロフタル酸 2- (メタ) アクリロイルオキシエチル、
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシ
プロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシメチルジメトキシシ
10 ラン、γ-メタクリロキシメチルジエトキシシラン、γ-アクリロキシ
プロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシメチルジメトキシシ
ラン等が挙げられる。

ビニルカルボニル系化合物としては、ビニルアセトン、ビニルエチル
ケトン、ビニルブチルケトン、メシチルオキサイド、アクロレイン、メ
15 タクロレイン、シンナミル系化合物、クロトンアルデヒド等が挙げられ
る。

マレイン酸系化合物としては、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、
マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレ
イン酸ジ 2-エチルヘキシル、マレイン酸ジオクチル等が挙げられる。

20 マレイミド系化合物としては、N-フェニルマレイミド、N-シクロ
ヘキシルマレイミド、ヒドロキシフェニルモノマレイミド、N-ラウレ
ルマレイミド、ジエチルフェニルモノマレイミド、p-ヒドロキシフェ
ニルマレイミド、N- (2-クロロフェニル) マレイミド等が挙げられ
る。

さらに、上記化合物（１）に属する上記以外の化合物として、その内部に弗素原子、硫黄原子又はリン原子を含む化合物、上記極性要素を含有する重合性アルケニル化合物が含まれる。弗素原子を含む化合物としては、パーフルオロオクチルエチル（メタ）アクリレート、トリフルオロエチル（メタ）アクリレート等が、リン原子を含む化合物としては、（メタ）アクリロキシエチルフェニルアシッドホスフェート等が挙げられる。

上記化合物の中でも、反応のし易さ、広く市販され入手の容易さの点から、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジ2-エチルヘキシル、*N*-フェニルマレイミド、*N*-シクロヘキシルマレイミド等が化合物（１）として好ましい。この内、速硬化性を付与するにはメチルアクリレート、エチルアクリレートが特に好ましく、柔軟性を付与するには2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレートが特に好ましい。また、上記化合物（１）は、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

アクリロニトリル化合物（１－１）

上記化合物（１－１）の具体例としては、アクリロニトリル、 α -メチルアクリロニトリル、2, 4-ジシアノブテン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

イソシアネート化合物（*m*）

上記化合物（*m*）は、分子内に少なくとも1個のイソシアネート基を

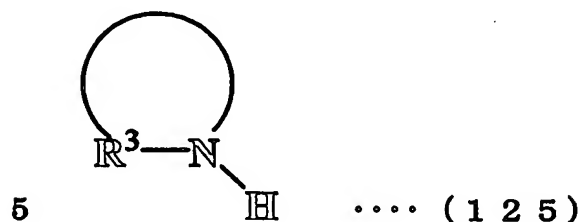
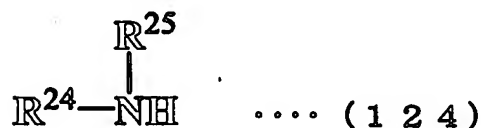
有する化合物で、具体例としては、エチルイソシアネート、 n -ヘキシルイソシアネート、 n -ドデシルイソシアネート、 p -トルエンスルホンイソシアネート、 n -オクタデシルイソシアネート、フェニルイソシアネート、ベンジルイソシアネート、2-メトキシフェニルイソシアネート等の他、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン等のイソシアネートシランなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

アミン化合物 ($n-1$)

上記化合物 ($n-1$) は、分子内に少なくとも1個の第1級アミノ基を有する化合物で、具体例としては、アニリン、 o -トルイジン、 m -トルイジン、 p -トルイジン、2, 3-キシリジン、2, 4-キシリジン、メシチルアミン、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、 n -ブチルアミン、 s -ブチルアミン、 t -ブチルアミン、ペンチルアミン、 n -ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、2-エチルヘキシルアミン、オクチルアミン、フェネチルアミン、ドデシルアミン、ステアリルアミン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、4-アミノ-3-ジメチルブチルトリメトキシシラン、4-アミノ-3-ジメチルブチルメチルジメトキシシラン、4-アミノ-3-ジメチルブチルトリエトキシシラン、4-アミノ-3-ジメチルブチルメチルジエトキシシラン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

アミン化合物 ($n-2$)

上記化合物 (n-2) は、分子内に少なくとも 1 個の第 2 級アミノ基を有するアミン化合物であり、下記式 (124) 及び下記式 (125) で表される化合物が含まれる。



(上記式中、 R^3 、 R^{24} は、前述と同じ規定による基である。 R^{25} は、前述の式 (37) ~ (38) の基又は分子量 1,000 以下の有機基であり、上記含珪素特性基を含んでいてもよい。 R^{24} と R^{25} とは同じ基であってもよい。)

- 10 上記化合物 (n-2) の具体例としては、ピペリジン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N-ブチルアニリン、N-ペンチルアニリン、ベンジルメチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ(n-ブチル)アミン、ジ(s-ブチル)アミン、ジ(t-ブチル)アミン、
- 15 ジペンチルアミン、ジ(n-ヘキシル)アミン、ジシクロヘキシルアミン、ジベンジルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、ジオクチルアミン、ジフェネチルアミン、ジドデシルアミン、ジステアシルアミン、N-フェニル-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エチル-アミノイソブチルトリメトキシシラン、N-(n-ブチル)-3-アミノプロ
- 20 ピルトリメトキシシラン等が挙げられるが、これらに限定されるもの

ではない。

チオール化合物 (o)

上記化合物 (o) は、分子内に少なくとも 1 個のメルカプト基を有するチオール化合物であり、下記式 (126) で表される化合物が含まれる。

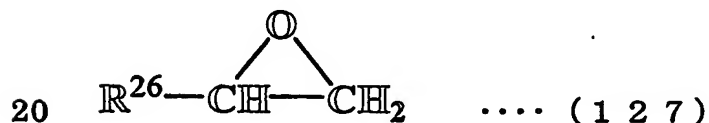


(式中、 R^{24} は、前述と同じ規定による基である。)

上記化合物 (o) の具体例としては、メタンチオール、エタンチオール、プロパンチオール、イソプロパンチオール、*n*-ブタンチオール、*s*-ブタンチオール、*t*-ブタンチオール、ペンタンチオール、ヘキサンチオール、2-エチルヘキサンチオール、オクタンチオール、デカンチオール、ドデカンチオール、チオフエノール、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

エポキシ化合物 (p)

上記化合物 (p) は、分子内に少なくとも 1 個のエポキシ基を有するエポキシ化合物であり、下記式 (127) で表される化合物が含まれる。



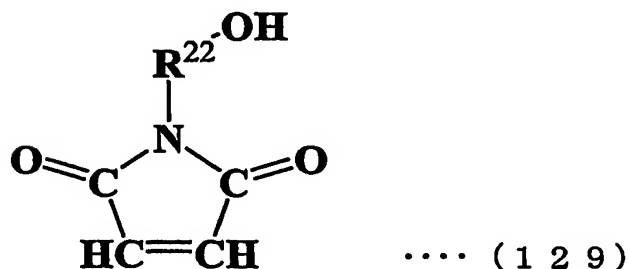
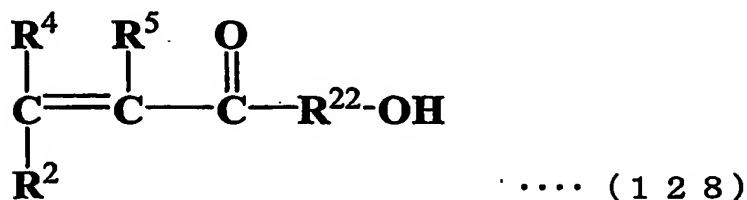
(式中、 R^{26} は、水素原子または分子量 1,000 以下の有機基を示し、上記含珪素特性基を含んでもよい。)

上記化合物 (p) の具体例としては、エチレンオキシド、プロピレン

- オキシド、ブチレンオキシド、ヘキシレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、アリルグリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェノールモノグリシジルエーテル、ネオペンチルアルコールモノグリシジルエーテル、炭素数1~12の任意の炭素数のアルキル部位をもつアルキルアルコールのモノグリシジルエーテル体、3-ビニルシクロヘキセンオキシド、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、エピクロロヒドリン、 β -メチルエピクロロヒドリン、グリシドール、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、上記化合物(h)が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

ヒドロキシル基含有 α , β -不飽和カルボニル化合物(q)

- 上記化合物(q)は、分子内に少なくとも1個のヒドロキシル基と少なくとも1個の α , β -不飽和カルボニル基を有するヒドロキシル基含有 α , β -不飽和カルボニル化合物であり、下記式(128)及び(129)で表される化合物が含まれる。



(上記式中、 R^2 、 R^4 、 R^5 及び R^{22} は、前述と同じ規定による基である。)

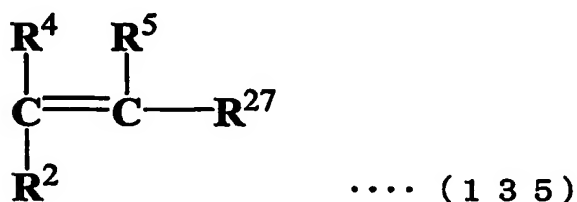
上記化合物 (q) の具体例としては、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、N-メチルローラクリルアミド等のヒドロキシ基含有 (メタ) アクリレート等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

重合性アルケニル化合物 (s)

上記化合物 (s) は、分子内に少なくとも1個の重合性アルケニル基とエポキシ基を有する重合性アルケニル化合物であり、上記式 (81) の化合物が含まれる。

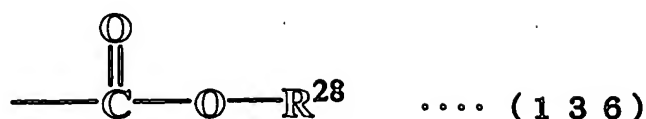
重合性アルケニル化合物 (t)

上記化合物 (t) は、分子内に少なくとも1個の重合性アルケニル基を有する重合性アルケニル化合物であり、下記式 (135) で表される化合物が含まれる。



(式中、 R^2 、 R^4 、 R^5 は、前述と同じ規定による基であり、 R^{27} は分子量1,000以下の有機基を示す。)

上記式 (135) における R^{27} が下記式 (136) で表される基である場合、一般的に重合反応に用いられるアクリル酸系化合物となり、本発明に適している。



(式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、前述と同じ規定による基であり、 R^{28} は分子量1,000以下の有機基を示す。)

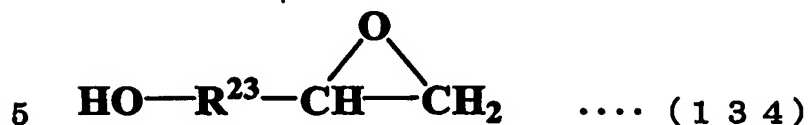
- 上記化合物(t)の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、(以下
- 5 下アクリル酸化合物とメタクリル酸化合物を合わせて(メタ)アクリル酸と記述する)、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、
t-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メト
- 10
- 15
- 20

- キシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、ジシクロペンタ
ジェニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレ
ート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、トリシクロデカニル
(メタ) アクリレート、ボルニル (メタ) アクリレート、イソボルニル
5 (メタ) アクリレート、ジアセトン (メタ) アクリレート、イソブトキ
シメチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリ
レート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、7-アミノ-3,
7-ジメチルオクチル (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アク
リレート、(メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチル (メタ) アクリル
10 アミド、N-*t*-オクチル (メタ) アクリルアミド、N-イソプロピル
(メタ) アクリルアミド、N-メチロール (メタ) アクリルアミド、ダ
イアセトン (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチル (メタ) アクリ
ルアミド、N, N-ジエチル (メタ) アクリルアミド、N-[3-(ジ
メチルアミノ) プロピル] メタクリルアミド、(メタ) アクリロイルモル
15 ホリン、アクリロニトリル、 α -メチルアクリロニトリル、2, 4-ジ
シアノブテン、コハク酸 2- (メタ) アクリロイルオキシエチル、マレ
イン酸、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチ
ル、マレイン酸ジ 2-エチルヘキシル、マレイン酸ジオクチル、マレイ
ン酸 2- (メタ) アクリロイルオキシエチル、フタル酸 2- (メタ) ア
20 クリロイルオキシエチル、ヘキサヒドロフタル酸 2- (メタ) アクリロ
イルオキシエチル、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、
 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシ
メチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシメチルジエトキシシラン、
 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシメチ

- ルジメトキシシラン、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ビニルピロリドン、ビニルカルパゾール、スチレン、 α -メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、ジビニルベンゼン、メチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類、メチルシンナメート、エチルシンナメート、シンナミックアシッド、シンナミックアルデヒド、シンナミルアルコール、ケイ皮酸アミド等のシンナミル系化合物、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-アクリロイロキシプロピル（メタ）アクリレート、*N*-メチルローラアクリルアミド等のヒドロキシ基含有（メタ）アクリレート、アリルアルコール、アリルフェノール、オイゲノール、ヒドロキシスチレン、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3-メチル-1-ペンチン-3-オール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、プロパルギルアルコール、2-メチル-3-ブチン-2-オール、ウン
- 5 デシレン酸、2-ブテン酸、フルフリルアルコール、9-デセノール-1, 5-ヘキセン-1-オール、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、メシチルオキサイド、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、エチレン、これ
- 10 ら以外のオレフィン、不飽和エステル類、ハロゲン化オレフィン、アリルアミン化合物、アリルメルカプタン化合物、フルフリルメルカプタン化合物、上記化合物（i）、上記化合物（j）、上記化合物（l）、上記化合物（l-1）、上記化合物（q）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。
- 15
- 20

グリシドール化合物 (u)

上記化合物 (u) は、分子内に少なくとも 1 個のヒドロキシル基と少なくとも 1 個のエポキシ基とを有するグリシドール化合物であり、下記式 (134) で表される化合物が含まれる。



(式中、 R^{23} は、前述と同じ規定による基である。)

上記化合物 (u) の具体例としては、グリシドール、ジグリセロールジグリシジルエーテル、4-ヒドロキシ-3-メトキシシクロヘキシルエチレンオキサイド等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

ポリメルカプト化合物 (v)

上記化合物 (v) は、分子内に 2 個以上のメルカプト基を有するポリメルカプト化合物であり、下記式 (133) で表される化合物が含まれる。



(式中、 R^{23} は、前述と同じ規定による基である。)

上記化合物 (v) の具体例としては、1, 2-エタンジチオール、1, 2-プロパンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、1, 2-ブタンジチオール、1, 3-ブタンジチオール、2, 3-ブタンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、ジメルカプトベンゼン、ジメルカプトトルエン、ジメルカプトキシレン、1, 5-ジメルカプト-3-チアペンタン、1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジオキサオクタン、ジメルカプトナフタレン、(±)

- ージチオトレイトール、ジチオエリトリトール、ビス(3-メルカプトプロピオン酸)1,4-ブタンジオール、ビス(3-メルカプトプロピオン酸)エチレングリコール、ビス(3-メルカプトプロピオン酸)テトラエチレングリコール、トリス(3-メルカプトプロピオン酸)トリメチロールプロパン、
- 5 テトラキス(3-メルカプトプロピオン酸)ペンタエリトリトール、ヘキサキス(3-メルカプトプロピオン酸)ジペンタエリトリトール等が挙げられ、これらの他、スピラン環骨格を有する両末端チオールの化合物等からも選択することができるが、これらに限定されるものではない。また、市販品として入手可能であり、それらを用いてもよい。

10 アミノチオール化合物 (w)

上記化合物 (w) は、分子内に少なくとも1個のアミノ基と少なくとも1個のメルカプト基とを有するアミノチオール化合物であり、下記式 (1 3 2) で表される化合物が含まれる。

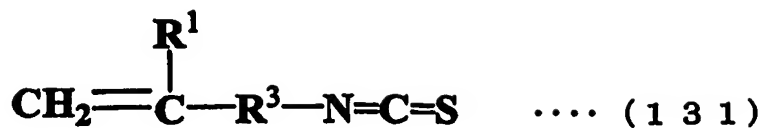


- 15 (式中、 R^{23} 及び R^{25} は、前述と同じ規定による基である。)

上記化合物 (w) の具体例としては、アミノメチルチオール、2-アミノエチルチオール、3-アミノプロピルチオール、4-アミノブチルチオール、o-アミノチオフェノール、p-アミノチオフェノール等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20 アルケニルイソチオシアネート化合物 (x)

上記化合物 (x) は、分子内に少なくとも1個のアルケニル基と少なくとも1個のイソチオシアネート基とを有するアルケニルイソチオシアネート化合物であり、下記式 (1 3 1) で表される化合物が含まれる。



(式中、 R^1 、 R^3 は、前述と同じ規定による基である。)

上記化合物 (x) の具体例としては、アリルイソチオシアネート等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

5 アルケニルイソシアネート化合物 (y)

上記化合物 (y) は、分子内に少なくとも1個のアルケニル基と少なくとも1個のイソシアネート基とを有するアルケニルイソシアネート化合物であり、下記式 (130) で表される化合物が含まれる。



10 (式中、 R^1 、 R^3 、Yは、前述と同じ規定による基である。)

上記化合物 (y) の具体例としては、アリルイソシアネート、m-イソプロペニル- α 、 α -ジメチルベンジルイソシアネート、2-メタクリロイロキシエチルイソシアネート、三井武田ケミカル社製製品 (商品名：m-TMI)、昭和電工社製製品 (商品名：カレンズMOI) 等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

15

ポリイソシアネート化合物 (z)

上記化合物 (z) は、分子内に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物であり、ジイソシアネート化合物及びそれ以外のポリイソシアネート化合物等が挙げられる。ジイソシアネート化合物

20 物としては、例えば脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族のジイソシアネート化合物等が挙げられる。以下に、それらの具体例を挙げる。

脂肪族ジイソシアネート化合物：トリメチレンジイソシアネート、テ

トラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1, 2-プロピレンジイソシアネート、1, 2-ブチレンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート、2, 4, 4'-又は2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアネートメチルカプロエート等。

脂環式ジイソシアネート化合物：1, 3-シクロペンテンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、メチル-2, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、1, 4-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート等。

15 芳香脂肪族ジイソシアネート化合物：1, 3-若しくは1, 4-キシリレンジイソシアネート又はそれらの混合物、 ω , ω' -ジイソシアネート-1, 4-ジエチルベンゼン、1, 3-若しくは1, 4-ビス（1-イソシアネート-1-メチルエチル）ベンゼン又はそれらの混合物等。

芳香族ジイソシアネート化合物：m-フェニレンジイソシアネート、20 p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-又は2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-トリイジンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート等。

ジイソシアネート化合物以外のポリイソシアネート化合物としては、脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族のポリイソシアネート化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。以下に、その具体例を挙げる。

- 5 脂肪族ポリイソシアネート化合物：リジンエステルトリイソシアネート、1, 4, 8-トリイソシアネートオクタン、1, 6, 11-トリイソシアネートウンデカン、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1, 3, 6-トリイソシアネートヘキサン、2, 5, 7-トリメチル-1, 8-ジイソシアネート-5-イソシアネート
- 10 メチルオクタン等。

- 脂環式ポリイソシアネート化合物：1, 3, 5-トリイソシアネートシクロヘキサン、1, 3, 5-トリメチルイソシアネートシクロヘキサン、3-イソシアネート-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、2-(3-イソシアネートプロピル)-2, 5-ジ(イソシアネートメチル)-ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、2-(3-イソシアネートプロピル)-2, 6-ジ(イソシアネートメチル)-ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、5-(2-イソシアネートエチル)-2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、6-(2-イソシアネートエチル)-2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、5-(2-イソシアネートエチル)-2-イソシアネートメチル-2-(3-イソシアネートプロピル)-ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、6-(2-イソシアネートエチル)-2-(3-イソシアネートプロピル)-ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプタン
- 15
- 20

等。

芳香脂肪族ポリイソシアネート化合物：1，3，5-トリイソシアネートメチルベンゼン等。

芳香族ポリイソシアネート化合物：トリフェニルメタン-4，4'，5，4''-トリイソシアネート、1，3，5-トリイソシアネートベンゼン、2，4，6-トリイソシアネートトルエン、4，4'-ジフェニルメタン-2，2'，5，5'-テトライソシアネート等。

その他のポリイソシアネート化合物：フェニルジイソチオシアネート等硫黄原子を含むジイソシアネート類等。

10 金属化合物 (S-1)

金属化合物 (S-1) としては、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジマレート、ジオクチル錫ジマレート、ジブチル錫フタレート、ジオクチル錫フタレート、オクチル酸第一錫、ジブチル錫メトキシド、ジブチル錫ジメトキシド、ジオクチル錫ジメトキシド、ジブチル錫ジアセチルアセテート、ジオクチル錫ジアセチルアセテート、ジブチル錫ジパーサテート、ジオクチル錫ジパーサテート、ジブチル錫オキサイドとフタル酸ジエステルとの反応生成物、ステアリン酸錫等の錫系化合物、ビスマス系化合物、日東化成社製製品（商品名：T-100、U-100、U-130、U-15、U-20、U-200、U-220、U-230、U-28、U-300、U-303、U-317、U-340、U-400、U-50、U-500、U-550、U-600、U-700、U-700ES、U-8、U-800、U-810、U-830、U-ES、U-280、U-350、U-360、U-840、U-850、U-860、U-870）、三共有機合成社

製製品（商品名：SCAT-1、SCAT-1W、SCAT-4A、SCAT-7、SCAT-8、SCAT-8B、SCAT-24、SCAT-25、SCAT-27、SCAT-31A、SCAT-32A、SCAT-46A、SCAT-51、SCAT-52A、No. 918、STANN BL、STANN SNT-1F）、住化バイエルウレタン社製製品（商品名：デスモラピッドPA、デスモラピッドSO）の他、アセチルアセトン金属塩（代表的には金属がアルミニウムあるいはクロムのもの）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

アミン化合物（S-2）

- 10 アミン化合物（S-2）としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン、メチルペンタメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、グアニジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、オレイルアミン等の脂肪族アミン類；
- 15 メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ノルボルナンジアミン、ピペリジン、N, N' -ジメチルピペラジン、N-アミノエチルピペラジン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、ビス（4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル）メタン、ビス（4-アミノ-メチルシクロヘキシル）メタン、ポリシクロヘキシルポリアミン、1, 8-
- 20 -ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセン-7（DBU）等の脂環式アミン類；メタフェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族アミン類；m-キシリレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、2-（ジメチルアミノメチル）フェノール、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等の脂肪芳香族アミン類；3,

- 9-ビス(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン(ATU)、モルホリン、N-メチルモルホリン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシプロピレントリアミン、ポリオキシエチレンジアミン等のエーテル結合を有するアミン類；
- 5 ジェタノールアミン、トリエタノールアミン等のヒドロキシル基含有アミン類；ダイマー酸にジエチレントリアミンやジエチレンテトラミン等のポリアミンを反応させて得られるポリアミド、ダイマー酸以外のポリカルボン酸を使ったポリアミドのポリアミドアミン類；2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類；ジシアンジアミド；
- 10 ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシプロピレントリアミン等のポリオキシプロピレン系アミン類；上記アミン類にエポキシ化合物を反応させて得られるエポキシ変性アミン；上記アミン類にホルマリン、フェノール類を反応させて得られるマンニッヒ変性アミン、マイケル付加変性アミン、ケチミンといった変性アミン類；2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノ
- 15 メチル)フェノールの2-エチルヘキサノ酸塩等のようなアミン塩等の化合物；テトラメチルアンモニウムクロライド、ベンザルコニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩；三共エアロプロダクツ社製製品DABCO(登録商標)シリーズ及びDABCO BLシリーズ；1, 8-ジアザビスクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビス
- 20 クロ[4. 3. 0]-5-ノネン、1, 4-ジアザビスクロ[2. 2. 2]オクタン等の複数個の窒素原子を含む直鎖又は環状の第三級アミン塩；γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン類；住化バイエルウレタン社製製品(商品名：デスマラピッドDB、デスマラピッドPP、デスマラピッドPV、

デスマラピッド10/9、デスマラピッドLA)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

反応溶媒 (S-3)

反応溶媒 (S-3) としては、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘプタン等の脂環式炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル化合物、アセトン、メチルエチルケトン等のカルボニル化合物、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル化合物、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール化合物、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド等のアミド化合物、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等のスルホキシド化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

ラジカル開始剤 (S-4)

ラジカル開始剤 (S-4) としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-4-トリメトキシシリルペンタニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-4-メチルジメトキシシリルペンタニトリル)等のアゾ化合物、ベンゾイルパーオキシド、t-アルキルパーオキシエステル、アセチルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート等の過酸化物が使用される。

金属化合物 (S-5)

金属化合物 (S-5) としては、白金ブラック、塩化白金酸、白金アルコール化合物、白金オレフィンコンプレックス、白金アルデヒドコン

プレックス、白金ケトンコンプレックスなどの白金系化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

連鎖移動剤 (S-6)

連鎖移動剤 (S-6) としては、n-ブチルメルカプタン、エチルチ
5 オグリコレート、イソプロピルメルカプタン、t-ブチルメルカプタン、
n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシル
メルカプタン、チオフェノール、チオ-β-ナフトール、γ-メルカプ
トプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメト
キシシラン、γ-トリメトキシシリルプロピルジスルフィド；上記化合
10 物 (e)、上記化合物 (f) 及び化合物 (o) のメルカプト化合物；ベン
ゼン、トルエン等の芳香族炭化水素化合物；ジスルフィド化合物；ジス
ルフィド基を含有するシランカップリング剤等が挙げられるが、これら
に限定されるものではない。

硬化性化合物 (M)

15 本発明の硬化性樹脂 (A) 以外の硬化性化合物であり、特に限定され
ない。具体的には、オルガノポリシロキサン、シリコーンアルコキシオ
リゴマー（例えば、信越化学工業社製製品（商品名：KC-89S、K
R-500、X-40-9225、X-40-9246、X-40-9
250、KR-217、KR-9218、KR-213、KR-510、
20 X-40-9227、X-40-9247、X-41-1053、X-
41-1056、X-40-1805、X-40-1810、X-40
-2651、X-40-2308、X-40-9238）、シランカップ
リング剤（例えば、γ-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、
γ-イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、γ-イソシアネ

ートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチル
ジエトキシシラン、 γ -イソチオシアネートプロピルトリメトキシシラ
ン、 γ -イソチオシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -イ
ソチオシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソチオシアネー
5 トプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリ
エトキシシラン等のイソシアネートシラン化合物及びイソチオシアネー
トシラン化合物； γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノ
プロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシ
ラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、アミノフェニルト
10 リメトキシシラン、4-アミノ-3-ジメチルブチルトリメトキシシラ
ン、4-アミノ-3-ジメチルブチルメチルジメトキシシラン、4-ア
ミノ-3-ジメチルブチルトリエトキシシラン、4-アミノ-3-ジメ
チルブチルメチルジエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピ
ルトリメトキシシラン、N-ナフチル- γ -アミノプロピルトリメトキ
15 シシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、
N-ナフチル- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(n
-ブチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(n-ブチ
ル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-エチル- γ -
アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エチル- γ -アミノプロピル
20 メチルジメトキシシラン、N-メチル- γ -アミノプロピルトリメトキ
シシラン、N-メチル- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、
N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N
- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-
 β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N

- β (アミノエチル) — γ —アミノプロピルメチルジエトキシシラン、
N—3—[アミノ (ジプロピレンオキシ)] アミノプロピルトリメトキシ
シラン、(アミノエチルアミノメチル) フェネチルトリメトキシシラン、
N—(6—アミノヘキシル) アミノプロピルトリメトキシシラン、N—
5 (2—アミノエチル) —11—アミノウンデシルトリメトキシシラン、
ビス (トリメトキシシリルプロピル) アミン等のアミノシラン化合物；
 γ —メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ —メルカプトプロピル
メチルジメトキシシラン、 γ —メルカプトプロピルトリエトキシシラン、
 γ —メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプトシラン
10 化合物； β —(3, 4エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシ
ラン、 γ —グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ —グリシドキ
シプロピルメチルジメトキシシラン、 γ —グリシドキシプロピルトリエ
トキシシラン、 γ —グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等の
エポキシシラン； γ —アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ —
15 アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ —アクリロキシプロ
ピルトリエトキシシラン、 γ —アクリロキシプロピルメチルジエトキシ
シラン等のアクリルシラン化合物； γ —メタクリロキシプロピルトリメ
トキシシラン、 γ —メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、
 γ —メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ —メタクリロキシ
20 プロピルメチルジエトキシシラン等のメタクリルシラン化合物；ビニル
トリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリエト
キシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン
等のビニルシラン化合物；ビス (3—トリメトキシシリルプロピル) テ
トラスルファン、ビス (3—メチルジメトキシシリルプロピル) テトラ

スルファン、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）テトラスルファン、ビス（３－メチルジエトキシシリルプロピル）テトラスルファン、ビス（３－トリメトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（３－メチルジメトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（３－メチルジエトキシシリルプロピル）ジスルフィド等のスルフィド基を有するシラン化合物； 1, 3, 5－N－トリス（３－トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレートシラン、1, 3, 5－N－トリス（３－メチルジメトキシシリルプロピル）イソシアヌレートシラン、1, 3, 5－N－トリス（３－トリエトキシシリルプロピル）イソシアヌレートシラン、1, 3, 5－N－トリス（３－メチルジエトキシシリルプロピル）イソシアヌレートシラン等のイソシアヌレートシラン化合物；上記化合物（a）、上記化合物（b）、上記化合物（c）、上記化合物（d）、上記化合物（e）、上記化合物（f）、上記化合物（h）、上記化合物（i）、上記化合物（j）、分子内に少なくとも1個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、分子内に少なくとも1個のイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー、チタンカップリング剤、シリケート化合物（例えば、メチルシリケート、エチルシリケート、三菱化学社製製品（商品名：MS 51））等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

II. 硬化触媒（B）：ルイス酸又はその錯体

硬化触媒（B）、つまり、ハロゲン化金属及びハロゲン化ホウ素からなる群より選択されるルイス酸又はその錯体は、本発明の硬化性樹脂（A）の含珪素特性基の反応（加水分解性シリル基の湿分による加水分解及び

シラノール基の縮合)により架橋形成する際の反応触媒であり、極めて短時間で硬化性樹脂(A)を硬化させる。その触媒作用は、含珪素特性基が二官能性基の場合はほとんど働かないが、三官能性基の場合、及び、含珪素特性基が二官能性基であっても硬化性樹脂(A)が極性要素を有する場合には有効となる。触媒の有効性は、硬化性樹脂(A)が極性要素を有し含珪素特性基が三官能性基である場合に最も高く、含珪素特性基は三官能性基であるが極性要素はない場合が次に高い。

ルイス酸としては、塩化チタン(IV)、塩化すず(IV)、塩化ジルコニウム(IV)、塩化アルミニウム(III)、塩化鉄、塩化亜鉛、塩化銅、塩化アンチモン、塩化ガリウム、塩化インジウム、臭化チタン、臭化錫、臭化ジルコニウム、臭化アルミニウム、臭化鉄、臭化亜鉛、臭化銅等のハロゲン化金属；及び、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、三ヨウ化ホウ素等のハロゲン化ホウ素が挙げられる。また、上記ルイス酸の錯体としては、アミン錯体、アルコール錯体、エーテル錯体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。アミン錯体を構成するアミン化合物としては、アンモニア、モノエチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、ピペリジン、アニリン、モルホリン、シクロヘキシルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。アルコール錯体を構成するアルコール類としては、メタノール、エタノール、プロパノール、*n*-ブタノール等の1級アルコール、及び、イソプロパノール、2-ブタノール等の2級アルコールが挙げられる。エーテル錯体を構成するエーテル類としては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、*n*-ジブチルエーテル等が挙げられる。但し、錯体を構成する要素は、これらに限定される

ものではない。ルイス酸錯体の中では、特に BF_3 の錯体が、取り扱いが容易であるなどの点で好ましい。

上記ルイス酸又はその錯体を硬化触媒として用いたときに硬化が速くなる理由としては、このような硬化触媒が硬化性樹脂組成物中において含珪素特性基近傍に局在し易いことが考えられる。有機錫化合物のような有機金属化合物は、有機基の存在により有機性を有し、ポリマー主鎖との親和性により硬化性樹脂組成物中で比較的均一に存在するが、上記ルイス酸及びその錯体は、有機金属化合物とは異なり、無機性が高いので、硬化性樹脂組成物中でも無機性がより高い珪素原子との親和性が高く、含珪素特性基の周囲に局在化する傾向が生じる。このため、使用量が少量であっても、有効に作用すると考えられる。

上記硬化性樹脂（A）の硬化性に及ぼす触媒効果は、その上記ルイス酸の酸性の強さによって影響されることが考えられる。

上記硬化触媒（B）は、上記ルイス酸又はその錯体を単独で用いても、二種以上併用してもよい。また、上記硬化触媒（B）の配合割合は、上記硬化性樹脂（A）100重量部当たり0.001～10重量部が好ましく、特に100重量部当たり0.01～5重量部の割合が好適である。

Ⅲ. 任意の配合成分：アミノシラン化合物（C）

分子内に、加水分解性シリル基又はシラノール基と、アミノ基とを有する化合物である。硬化触媒（B）の触媒作用によって活性化した硬化性樹脂（A）の含珪素特性基がアミノシラン化合物（C）と作用して結合し、アミノシラン化合物（C）が架橋要素となることにより、硬化性

樹脂 (A) の硬化性が向上し、接着性も向上する。前述の硬化性樹脂 (A) の製造原料であるアミノシラン化合物 (c) であってもよい。

アミノシラン化合物 (C) の具体例としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、4-アミノ-3-ジメチルブチルトリメトキシシラン、4-アミノ-3-ジメチルブチルメチルジメトキシシラン、4-アミノ-3-ジメチルブチルトリエトキシシラン、4-アミノ-3-ジメチルブチルメチルジエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ナフチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-ナフチル- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(n-ブチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(n-ブチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-エチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エチル- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-メチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-メチル- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-3-[アミノ (ジプロピレンオキシ)]アミノプロピルトリメトキシシラン、(アミノエチルアミノメチル)フェネチルトリメトキシシラン、N-(6-アミノヘキシル)アミノプロ

ロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-1,1-アミノウンデシルトリメトキシシラン、ビス(トリメトキシシリルプロピル)アミン等のアミノシラン化合物が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

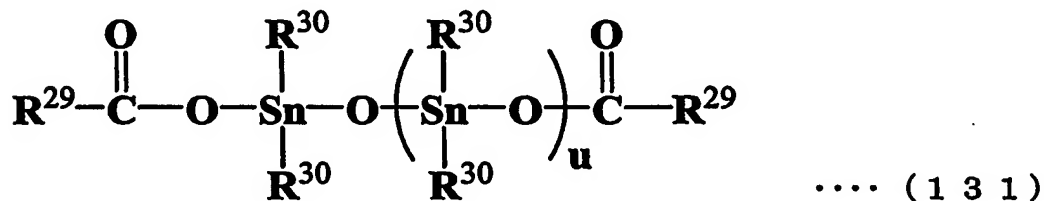
- 5 上記アミノシラン化合物(C)の配合量は特に限定されないが、硬化性樹脂(A)100重量部当たり0.1~20重量部の割合が好ましく、特に、100重量部当たり1~10重量部の割合が好適である。

IV. 任意の配合成分：第2硬化触媒(D)

- 10 第2硬化触媒(D)は、上記硬化触媒(B)つまり上記ルイス酸又はその錯体と併用することができる硬化触媒である。第2硬化触媒(D)には、有機錫化合物及びそれ以外の有機金属化合物、アミン類等の塩基、カルボン酸及び有機燐酸化合物等の酸が含まれる。又、空気中の水分(湿気)も触媒として作用する。
- 15 有機錫化合物としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジマレート、ジオクチル錫ジマレート、ジブチル錫フタレート、ジオクチル錫フタレート、オクチル酸第一錫、ジブチル錫メトキシド、ジブチル錫ジメトキシド、ジオクチル錫ジメトキシド、ジブチル錫ジアセチルアセテート、ジオクチル錫ジアセチルアセテート、ジブチル錫ジパーサテート、ジオクチル錫ジパーサテート、
- 20 ジブチル錫オキサイドとフタル酸ジエステルとの反応生成物、ステアリン酸錫等の錫化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。上記有機錫化合物の中で、ジオクチル錫化合物は、硬化性樹脂の硬化速度の点で極めて好ましい。又、ジオクチル錫化合物は、一般的に使用さ

れているジブチル錫化合物より安全性が高いことが知られており、危険性・有害性の問題が少ない。ジオクチル錫化合物には、上述で例示する錫化合物に含まれる化合物以外に、次に述べる式(131)、(133)で表される化合物において R^{30} がオクチル基であるものも包含され、 $u = 0 \sim 5$ の整数である化合物が特に有用である。

下記式(131)は、第2硬化触媒(D)として使用可能な有機錫化合物を示し、ポリ(ジアルキルスタノキサン)ジカルボキシレートを表している。



(式中、 R^{29} 及び R^{30} は、炭素数1～12個の置換若しくは非置換の炭化水素基を、 u は1以上の整数をそれぞれ示し、 R^{29} 及び R^{30} は同じでも異なっても良い。)

R^{29} 及び R^{30} で表される炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル、デシル、ラウリル等の直鎖状若しくは分枝直鎖状アルキル基、置換若しくは非置換のフェニル基等が挙げられる。 u は1以上の整数であれば良いが、好ましくは1～3の整数である。

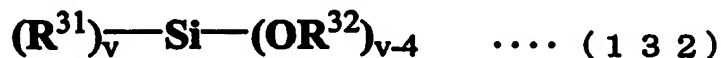
上記式(131)で表されるポリ(ジアルキルスタノキサン)ジカルボキシレートの具体例としては、1, 1, 3, 3-テトラメチルー1, 3-ビス(アセトキシ)ジスタノキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルー1, 3-ビス(ブチリルオキシ)ジスタノキサン、1, 1, 3, 3

- ーテトラメチルー1, 3-ビス(オクタノイルオキシ)ジスタノキサン、
1, 1, 3, 3-テトラメチルー1, 3-ビス(2-エチルヘキサノイル
オキシ)ジスタノキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルー1, 3-
ビス(ラウロイルオキシ)ジスタノキサン、1, 1, 3, 3-テトラブ
5 チルー1, 3-ビス(アセトキシ)ジスタノキサン、1, 1, 3, 3-
テトラブチルー1, 3-ビス(ブチリルオキシ)ジスタノキサン、1,
1, 3, 3-テトラブチルー1, 3-ビス(オクタノイルオキシ)ジス
タノキサン、1, 1, 3, 3-テトラブチルー1, 3-ビス(2-エチ
ルヘキサノイルオキシ)ジスタノキサン、1, 1, 3, 3-テトラブチ
10 ルー1, 3-ビス(ラウロイルオキシ)ジスタノキサン、1, 1, 3,
3-テトラオクチルー1, 3-ビス(アセトキシ)ジスタノキサン、1,
1, 3, 3-テトラオクチルー1, 3-ビス(ブチリルオキシ)ジスタ
ノキサン、1, 1, 3, 3-テトラオクチルー1, 3-ビス(オクタノ
イルオキシ)ジスタノキサン、1, 1, 3, 3-テトラオクチルー1,
15 3-ビス(2-エチルヘキサノイルオキシ)ジスタノキサン、1, 1,
3, 3-テトラオクチルー1, 3-ビス(ラウロイルオキシ)ジスタノ
キサン、1, 1, 3, 3-テトララウリルー1, 3-ビス(アセトキシ)
ジスタノキサン、1, 1, 3, 3-テトララウリルー1, 3-ビス(ブ
チリルオキシ)ジスタノキサン、1, 1, 3, 3-テトララウリルー1,
20 3-ビス(オクタノイルオキシ)ジスタノキサン、1, 1, 3, 3-テ
トララウリルー1, 3-ビス(2-エチルヘキサノイルオキシ)ジスタ
ノキサン、1, 1, 3, 3-テトララウリルー1, 3-ビス(ラウロイ
ルオキシ)ジスタノキサン等のテトラアルキルジスタノキサンジカルボ
キシレート; 1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルー1, 5-ビス(ア

- セトキシ) トリスタノキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチル
-1, 5-ビス (ブチルオキシ) トリスタノキサン、1, 1, 3, 3,
5, 5-ヘキサメチル-1, 5-ビス (オクタノイルオキシ) トリスタ
ノキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチル-1, 5-ビス (2
5 -エチルヘキサノイルオキシ) トリスタノキサン、1, 1, 3, 3, 5,
5-ヘキサメチル-1, 5-ビス (ラウロイルオキシ) トリスタノキサ
ン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサブチル-1, 5-ビス (アセトキシ)
シ) トリスタノキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサブチル-1,
5-ビス (ブチルオキシ) トリスタノキサン、1, 1, 3, 3, 5,
10 5-ヘキサブチル-1, 5-ビス (オクタノイルオキシ) トリスタノキ
サン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサブチル-1, 5-ビス (2-エ
チルヘキサノイルオキシ) トリスタノキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5
-ヘキサブチル-1, 5-ビス (ラウロイルオキシ) トリスタノキサン、
1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサラウリル-1, 5-ビス (アセトキシ)
15 トリスタノキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサラウリル-1, 5
-ビス (ブチルオキシ) トリスタノキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5
-ヘキサラウリル-1, 5-ビス (オクタノイルオキシ) トリスタノキ
サン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサラウリル-1, 5-ビス (2-
エチルヘキサノイルオキシ) トリスタノキサン、1, 1, 3, 3, 5,
20 5-ヘキサラウリル-1, 5-ビス (ラウロイルオキシ) トリスタノキ
サン等のヘキサアルキルトリスタノキサンジカルボキシレートなどが挙
げられる。

更に、上記式 (1 3 1) で表されるポリ (ジアルキルスタノキサン)
ジカルボキシレートが下記式 (1 3 2) で表されるシリケート化合物と

反応した反応生成物であるポリ（ジアルキルスタノキサン）ジシリケート化合物も第2硬化触媒（D）として使用可能である。

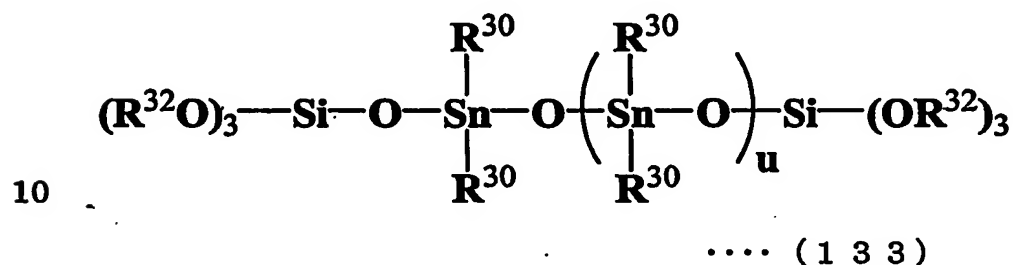


（式中、 R^{31} 及び R^{32} は炭素数1～4個のアルキル基を、 v は0～3
5 個の整数をそれぞれ示し、 R^{31} 及び R^{32} は同じでも異なっても良く、 R^{31} 及び R^{32} は、各々、複数ある場合にはそれらは同じでも異なっても良い。）

上記式（132）のアルキル基、 R^{31} 及び R^{32} の各々は、具体的には、
メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、
10 ブチル、 s -ブチル、 t -ブチルである。使用可能な式（132）のシリケート化合物の具体例として、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン；トリエトキシメチルシラン、トリエトキシエチルシラン、トリエトキシプロピルシラン、トリエトキシイ
15 ソプロピルシラン、トリエトキシブチルシラン等のトリアルコキシモノアルキルシラン；ジエトキシジメチルシラン、ジエトキシジエチルシラン、ジエトキシジプロピルシラン、ジエトキシジイソプロピルシラン、ジエトキシジブチルシラン等のジアルコキシジアルキルシラン；エトキシトリメチルシラン、エトキシトリエチルシラン、エトキシトリプロピ
20 ルシラン、エトキシトリイソプロピルシラン、エトキシトリブチルシラン等のモノアルコキシトリアルキルシランなどが挙げられる。また、これらのアルコキシシランの加水分解物も、同様に使用することができる。

上記式（131）のポリ（ジアルキルスタノキサン）ジカルボキシレートと上記式（132）のシリケート化合物又はその加水分解物との反

応物は、これらを100～130℃で1～3時間程度加熱し、生成するカルボン酸エステルを減圧留去することによって進行する。この際、カルボキシル基1当量に対してアルコキシ基が1当量以上となるような割合で両者を反応させて、カルボキシル基を完全に反応・消失させるのが好ましい。カルボキシル基が残っていると、触媒活性が低下する。この反応は溶媒の存在下又は不存在下で行うことができるが、通常溶媒の不存在下で行うのが好ましい。反応生成物であるポリ（ジアルキルスタノキサン）ジシリケート化合物の具体例として、下記式（133）で表される化合物が挙げられる。



（式中、 R^{30} 及び R^{32} 及び u は、前述と同じ規定による基又は数値である。）

上記有機錫化合物は市販品として入手可能であり、それらを用いることができる。市販品としては、日東化成社製製品（商品名：T-100、U-100、U-130、U-15、U-20、U-200、U-220、U-230、U-28、U-300、U-303、U-317、U-340、U-400、U-50、U-500、U-550、U-700、U-700ES、U-8、U-800、U-810、U-830、U-ES、U-280、U-350、U-360、U-840、U-850、U-860、U-870）、三共有機合成社製製品（商品名：SCAT-1、SCAT-1W、SCAT-4A、SCAT-7、SCAT-8、

SCAT-8B、SCAT-24、SCAT-25、SCAT-27、
SCAT-31A、SCAT-32A、SCAT-46A、SCAT-
51、SCAT-52A、No. 918、STANN BL、STANN
SNT-1F)、住化バイエルウレタン社製製品(商品名:デスマラピッ
5 ドPA、デスマラピッドSO)等が挙げられるが、これらに限定される
ものではない。

第2硬化触媒(D)として使用可能な、有機錫化合物以外の有機金属
化合物としては、上記有機錫化合物の錫がビスマスに置き換わったビス
マス化合物;テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、
10 トリエタノールアミンチタネート等のチタネート化合物類;オクチル酸
鉛、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸リチウム、ナフテ
ン酸コバルト等のカルボン酸金属塩;アルミニウムアセチルアセトナ
ート錯体、バナジウムアセチルアセトナート錯体等の金属アセチルアセト
ナート錯体;日東化成社製製品(商品名:U-600、U-660)等
15 が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

第2硬化触媒(D)として使用可能なアミン類としては、 γ -アミノ
プロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシ
ラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメ
チルジエトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、4-アミ
20 ノー3-ジメチルブチルトリメトキシシラン、4-アミノ-3-ジメチ
ルブチルメチルジメトキシシラン、4-アミノ-3-ジメチルブチルト
リエトキシシラン、4-アミノ-3-ジメチルブチルメチルジエトキシ
シラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-
ナフチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ

- ーアミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-ナフチル- γ -アミノ
プロピルメチルジメトキシシラン、N-(n-ブチル)- γ -アミノプロ
ピルトリメトキシシラン、N-(n-ブチル)- γ -アミノプロピル
メチルジメトキシシラン、N-エチル- γ -アミノプロピルトリメトキ
5 シシラン、N-エチル- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、
N-メチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-メチル- γ -
アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -
 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -
アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -
10 アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -
アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-3-[アミノ (ジプロ
ピレンオキシ)] アミノプロピルトリメトキシシラン、(アミノエチルア
ミノメチル) フェネチルトリメトキシシラン、N-(6-アミノヘキシ
ル) アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-
15 1,1-アミノウンデシルトリメトキシシラン、ビス (トリメトキシシリ
ルプロピル) アミン等のアミノシラン化合物；エチレンジアミン、ジエ
チレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミ
ン、ジエチルアミノプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン、メチル
ペンタメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、グアニ
20 ジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、オレ
イルアミン等の脂肪族アミン類；メンセンジアミン、イソホロンジアミ
ン、ノルボルナンジアミン、ピペリジン、N, N'-ジメチルピペラジ
ン、N-アミノエチルピペラジン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、
ビス (4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル) メタン、ビス (4-ア

- ミノーメチルシクロヘキシル)メタン、ポリシクロヘキシルポリアミン、
1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] ウンデセン-7 (DBU) 等の
脂環式アミン類; メタフェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェ
ニルスルホン等の芳香族アミン類; m-キシリレンジアミン、ベンジル
5 ジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル) フェノール、2, 4,
6-トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール等の脂肪芳香族アミン
類; 3, 9-ビス (3-アミノプロピル) -2, 4, 8, 10-テトラ
オキサスピロ [5, 5] ウンデカン (ATU)、モルホリン、N-メチル
モルホリン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシプロピレント
10 リアミン、ポリオキシエチレンジアミン等のエーテル結合を有するアミ
ン類; ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のヒドロキシル基
含有アミン類; ダイマー酸にジエチレントリアミンやジエチレンテトラ
ミン等のポリアミンを反応させて得られるポリアミド; ダイマー酸以外
のポリカルボン酸を使ったポリアミドのポリアミドアミン類; 2-エチ
15 ル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類; ジシアンジアミド、
ポリオキシプロピレン系ジアミン、ポリオキシプロピレン系トリアミン
等のポリオキシプロピレン系アミン類; 上記アミン類にエポキシ化合物
を反応させて得られるエポキシ変性アミン、上記アミン類にホルマリン、
フェノール類を反応させて得られるマンニツヒ変性アミン、マイケル付
20 加変性アミン、ケチミンといった変性アミン類; 2, 4, 6-トリス (ジ
メチルアミノメチル) フェノールの2-エチルヘキサン酸塩等のアミン
塩; テトラメチルアンモニウムクロライド、ベンザルコニウムクロライ
ド等の第四級アンモニウム塩、三共エアロプロダクツ社製のDABCO
(登録商標) シリーズ、DABCO BLシリーズ; 1, 8-ジアザビ

シクロ [5. 4. 0] - 7 - ウンデセン、1, 5 - ジアザビシクロ [4. 3. 0] - 5 - ノネン、1, 4 - ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン等の複数個の窒素原子を含む直鎖又は環状の第三級アミン塩；γ - アミノプロピルトリメトキシシラン、γ - アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン類；住化バイエルウレタン社製製品（商品名：デスモラピッドDB、デスモラピッドPP、デスモラピッドPV、デスモラピッド10/9、デスモラピッドLA）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

第2硬化触媒（D）として使用可能な有機リン酸化合物としては、リン酸モノメチル、リン酸ジメチル、リン酸トリメチル、リン酸モノエチル、リン酸ジエチル、リン酸トリエチル、リン酸ジ-n-ブチル、リン酸モノ-n-ブチル、リン酸トリ-n-ブチル、リン酸トリフェニル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

上記第2硬化触媒（D）は、単独で用いても、二種以上併用してもよい。また、上記第2硬化触媒（D）の配合割合は、硬化性樹脂（A）100重量部当たり0.01～10重量部の割合が好ましく、特に100重量部当たり0.02～5重量部の割合が好適である。

V. 任意の添加成分：メルカプトシラン化合物（E）

分子内に、加水分解性シリル基又はシラノール基と、アミノ基とを有する化合物である。硬化触媒（B）の触媒作用によって活性化した硬化性樹脂（A）の含珪素特性基がメルカプトシラン化合物（E）と作用して結合し、アミノシラン化合物（C）が架橋要素となることにより、硬化性樹脂（A）の硬化性が向上し、接着性も向上する。前述の硬化性樹

脂（A）の製造原料であるメルカプトシラン化合物（e）及びメルカプト化合物（f）を用いることができる。

メルカプトシラン化合物（E）の具体例としては、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

上記メルカプトシラン化合物（E）の配合量は特に限定されないが、硬化性樹脂（A）100重量部当たり0.1～20重量部の割合が好ましく、特に、100重量部当たり1～10重量部の割合が好適である。

VI. 用途に応じた添加物

上述した硬化性樹脂組成物は、接着剤、シーラント、塗料、コーティング剤、目止め剤（例えば、コンクリートひび割れ補修において注入剤が漏れないようにひび割れを覆うための目止め剤）、注型材、被覆材などの多種多様な用途に好適に用いることができ、これらの用途に用いる場合に、用途において要求される性能に応じて、シランカップリング剤、充填材、各種添加剤などが適宜配合される。特に、シランカップリング剤及び充填材がしばしば配合される。各種添加剤としては、粘着性付与剤（タッキファイアー）、揺変剤、脱水剤、希釈剤、可塑剤、難燃剤、オリゴマー、老化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、チタネートカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、桐油等の乾性油、硬化性化合物等が挙げられる。

用途に合わせて調製された硬化性樹脂接着剤は、上述した硬化性樹脂組成物を含有するため、硬化速度が極めて速く、特に湿気硬化型接着剤に適用した場合には、従来に無い速硬化性の無溶剤型接着剤が提供される。

5 以下に、各種配合成分について言及する。

シランカップリング剤

本発明において硬化性樹脂組成物に配合可能なシランカップリング剤としては、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のイソシアネートシラン化合物及びイソチオシアネートシラン化合物； γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、4-アミノ-3-ジメチルブチルトリメトキシシラン、4-アミノ-3-ジメチルブチルメチルジメトキシシラン、4-アミノ-3-ジメチルブチルトリエトキシシラン、4-アミノ-3-ジメチルブチルメチルジエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ナフチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-ナフチル- γ -アミ

10

15

20

- ノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(n-ブチル)- γ -アミノ
プロピルトリメトキシシラン、N-(n-ブチル)- γ -アミノプロピ
ルメチルジメトキシシラン、N-エチル- γ -アミノプロピルトリメト
キシシラン、N-エチル- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、
5 N-エチル-アミノイソブチルトリメトキシシラン、N-メチル- γ -
アミノプロピルトリメトキシシラン、N-メチル- γ -アミノプロピル
メチルジメトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピ
ルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピル
トリエトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルメ
10 チルジメトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピル
メチルジエトキシシラン、N-3-[アミノ(ジプロピレンオキシ)]ア
ミノプロピルトリメトキシシラン、(アミノエチルアミノメチル)フェネ
チルトリメトキシシラン、N-(6-アミノヘキシル)アミノプロピル
トリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-11-アミノウンデ
15 シルトリメトキシシラン、ビス(トリメトキシシリルプロピル)アミン
等のアミノシラン化合物； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、
 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロ
ピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシ
ラン等のメルカプトシラン化合物； β -(3,4-エポキシシクロヘキシ
20 ル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキ
シシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グ
リシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメ
チルジエトキシシラン等のエポキシシラン； γ -アクリロキシプロピル
トリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラ

ン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシ
プロピルメチルジエトキシシラン等のアクリルシラン化合物； γ -メタ
クリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピル
メチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシ
5 ラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン等のメタク
リルシラン化合物；ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキ
シシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、
ビニルトリクロロシラン等のビニルシラン化合物；ビス（3-トリメト
キシシリルプロピル）テトラスルファン、ビス（3-メチルジメトキシ
10 シリルプロピル）テトラスルファン、ビス（3-トリエトキシシリルプ
ロピル）テトラスルファン、ビス（3-メチルジエトキシシリルプロピ
ル）テトラスルファン、ビス（3-トリメトキシシリルプロピル）ジス
ルフィド、ビス（3-メチルジメトキシシリルプロピル）ジスルフィド、
ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（3-メ
15 チルジエトキシシリルプロピル）ジスルフィド等のスルフィド基を有す
るシラン化合物；1, 3, 5-N-トリス（3-トリメトキシシリルプ
ロピル）イソシアヌレートシラン、1, 3, 5-N-トリス（3-メチ
ルジメトキシシリルプロピル）イソシアヌレートシラン、1, 3, 5-
N-トリス（3-トリエトキシシリルプロピル）イソシアヌレートシラ
20 ン、1, 3, 5-N-トリス（3-メチルジエトキシシリルプロピル）
イソシアヌレートシラン等のイソシアヌレートシラン化合物；上記化合
物（a）、上記化合物（b）、上記化合物（c）、上記化合物（d）、上記
化合物（e）、上記化合物（f）、上記化合物（h）、上記化合物（i）、

上記化合物（j）などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

上記シランカップリング剤は、単独で用いても、二種以上併用してもよいが、アミノ基を有するシランカップリング剤を用いることが好ましい。上記シランカップリング剤の配合割合は、上記硬化性樹脂（A）100重量部当たり0.1～20重量部の割合が好ましく、特に100重量部当たり1～10重量部の割合が好適である。

充填材

本発明において硬化性樹脂組成物に配合可能な充填材は、炭酸カルシウム；各種処理炭酸カルシウム；炭酸マグネシウム；有機高分子；クレー；タルク；シリカ；フェームドシリカ；ガラスバルーン、プラスチックバルーン等の各種バルーン；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物；針状結晶状フィラー；フィブリル化繊維などに分類できるが、これらに限定されるものではない。

シリカ系充填材としては、親水性シリカ粉体、疎水性シリカ粉体、熔融石英ガラス粉体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの中では、特に、疎水性シリカ粉体が好ましい。疎水性シリカ粉体の具体例としては、接着剤その他で揺変剤として用いられることが多いヒュームドシリカ（煙霧質シリカ）や、シリカエアロゲル等のシリカ粉体をジメチルジクロルシラン、ヘキサメチルジシラザン、ジメチルシロキサン、トリメトキシオクチルシラン等の有機珪素化合物で処理して疎水性化したものが挙げられるが、特に煙霧質シリカをヘキサメチルジシラザンで処理したもの、及び、シリカエアロゲルをジメチルシロキサン及び／又はヘキサメチルジシラザンで処理したものが好ましい。疎水

性化処理は、シリカ粉体と有機珪素化合物とを、100～400℃程度の温度で高速攪拌することにより行う。両者の接触を均一に行うために、有機溶媒等の媒体中で行うのが望ましい。シリカ粉体と有機珪素化合物との配合割合は、通常シリカ粉体100重量部当たり有機珪素化合物35～40重量部とする。

熔融石英ガラス粉体は、SiO₂含有量が99.8%以上で、アルカリ金属他の不純物の極めて少ないものが好ましい。熔融石英ガラス粉体は、そのまま使用しても、表面処理剤で表面処理したものを使用してもよい。表面処理剤としては、有機チタネート化合物、有機アルミニウム化合物、有機ジルコニウム化合物、アルコキシシラン等が挙げられる。

有機チタネート化合物としては、テトラプロポキシチタン、テトラブキシチタン、テトラキス（2-エチルヘキシルオキシ）チタン、テトラステアリルオキシチタン、ジプロポキシ・ビス（アセチルアセトナト）チタン、チタニウムプロポキシオクチレングリコレート、チタニウムステアレート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホンチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリドデシルホスファイト）チタネート、テトラ（2, 2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル）ビス（ジトリドデシル）ホスファイトチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、トリス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレンチタネート等が挙げられる。有機アルミニウム化合物としては、アセトアルコキシアリミニウムジイソプロピレート等が、有機ジルコニウム化合物としては、

- ジルコニウムブチレート、ジルコニウムアセチルアセトネート、アセチルアセトンジルコニウムブチレート、ジルコニウムラクテート、ステアリン酸ジルコニウムブチレート等が挙げられる。又、アルコキシシランとしては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビ
- 5 ストリス (β -メトキシエトキシ) シラン、N- (β -アミノエチル) - γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- (β -アミノエチル) - γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチ
- 10 ルジメトキシシラン、 β - (γ , δ -エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサメチルジシロキサン等が挙げられる。
- 15 有機高分子充填材としては、ポリエステル粉体；ポリカーボネート粉体；ウレタン樹脂粉体；ポリメチルシルセスキオキサン粉体；アクリル樹脂粉体；スチレン樹脂粉体；塩化ビニル樹脂粉体等のビニル樹脂粉体；ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン粉体；シリコーン粉体；SBR粉体；クロロブレン粉体；NBR粉体；アクリルゴム粉体等
- 20 のゴム粉体などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。
- フィブリル化繊維充填材としては、フィブリル化した芳香族ポリアミド繊維、ポリエステル繊維、ポリオレフィン繊維、ポリアクリロニトリル繊維等が挙げられ、平均繊維長さが0.1～5mm程度のものが好ましい。又、上記フィブリル化繊維よりもフィブリル化が低い低フィブリ

ル化繊維を上記フィブリル化繊維と組み合わせて用いてもよい。尚、低フィブリル化繊維とは、幹繊維の単位長さあたりにおいて、ヒゲ状の分岐が少ないものを意味し、適宜フィブリル化又は非フィブリル化したポリエステル繊維、ポリオレフィン繊維、ポリアクリロニトリル繊維等の
5 他、セピオライト、ガラス繊維、炭素繊維等が挙げられる。

上記充填材は、単独で用いても、二種以上併用してもよい。また、粉体の充填材は、粒径が $10\text{ nm} \sim 200\text{ }\mu\text{ m}$ のものが好適であるが、好ましくは $100\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{ m}$ 、特に $1.0 \sim 30\text{ }\mu\text{ m}$ のものがよい。
さらに、上記充填材の配合割合は、上記硬化性樹脂（A） 100 重量部
10 当たり $1 \sim 500$ 重量部の割合で配合するのが好適であり、好ましくは 100 重量部当たり $1 \sim 300$ 重量部であり、特に 100 重量部当たり $1 \sim 200$ 重量部が好適である。

希釈剤

硬化性樹脂組成物に配合できる希釈剤としては、希釈効果のある溶剤
15 であれば限定なく好適に使用することができるが、硬化性樹脂（A）と相溶性がよい溶剤が好ましい。水分含有量が 500 ppm 以下であることが望ましい。上記希釈剤の配合割合は必要により調節すればよい。

希釈剤として、分子内に加水分解性シリル基、エポキシ基、イソシアネート基等の架橋性官能基を含む反応性希釈剤を用いることもできる。
20 また、主鎖がアクリル重合体である液状化合物も希釈剤として使用可能である。そのような化合物は市販品として入手可能であり、使用可能な市販品として、東亜合成社製製品（商品名：XPR-15, 22, 39, 40、UP1000, 1010, 1020, 1021, 1061, 1070, 1080, 1110、UG-4010）、綜研化学社製製品（商

品名：UMB-1001, 2005, 2005B, 2005P、UME-1001、UMM-1001, 4005、UT-1001, 2001, 2001P, 3001、AS-300, 301、ASM-4001、CB-3060、BGV-11, 12) 等が挙げられるが、これらに限定
5 されるものではない。

粘着性付与剤

粘着性付与剤としては、常温で固体、液体を問わず、一般的に使用されるものを適宜必要に応じて使用することができる。具体例としては、
フェノール樹脂、変性フェノール樹脂（例えば、カシューオイル変性フ
10 エノール樹脂、トール油変性フェノール樹脂等）、テルペンフェノール樹脂、キシレンフェノール樹脂、シクロペンタジエンフェノール樹脂、クマロンインデン樹脂、ロジン系樹脂、ロジンエステル樹脂、水添ロジンエステル樹脂、キシレン樹脂、低分子量ポリスチレン系樹脂、スチレン共重合体樹脂、石油樹脂（例えば、C₈炭化水素樹脂、C₉炭化水素樹
15 脂、C₈・C₉炭化水素共重合樹脂等）、水添石油樹脂、テルペン系樹脂、DCPD樹脂等が挙げられ、単独で用いても、2種以上を併用しても良い。上記の粘着性付与樹脂の中でも、テルペンフェノール樹脂、ロジンエステル樹脂、水添ロジンエステル樹脂、キシレン樹脂、スチレン共重合体樹脂、C₉炭化水素樹脂、水添石油樹脂及びテルペン樹脂は、特に、
20 相溶性が良く、粘着特性が良好であるので好ましい。上記粘着性付与樹脂の配合割合は、上記硬化性樹脂（A）100重量部当たり2～70重量部の割合が好ましく、特に上記硬化性樹脂（A）100重量部当たり5～20重量部の割合が好適である。

揺変剤

揺変剤としては、無水シリカ、アマイドワックス、脂肪酸ビスアマイド、水素添加ヒマシ油等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

脱水剤

- 5 脱水剤としては、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、塩化カルシウム、オルト珪酸エステル、ビニルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤；メチルシリケート、エチルシリケート等のシリケート化合物；活性炭、ゼオライト等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10 可塑剤

- 可塑剤としては、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート等の芳香族カルボン酸エステル類、アジピン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類、あるいは、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレングリコール変性物、(メタ)アクリル系モノマー重合体、低重合度のテルペンあるいはテルペンフェノール共重合体等の液状タッキファイヤー、ナフテン系オイル、アロマティック系オイル、パラフィン系オイル、シリコーン系等オイル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

難燃剤

- 20 難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物、ハロゲン系難燃剤、リン系難燃剤等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

オリゴマー

使用できるオリゴマーとしては、ポリエチレンオリゴマー、液状ポリプロピレン、オリゴスチレン、液状ポリクロロブレン、液状ポリイソブレン、液状SBR、液状NBR、液状ブチルゴム、液状ポリイソブチレン、液状ポリブタジエン、ポリヒドロキシポリオレフィン系オリゴマー、
5 α -メチルスチレンオリゴマー、リン含有スチレン- α -メチルスチレンオリゴマー、オリゴエステルアクリレート等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

老化防止剤及び紫外線吸収剤

老化防止剤及び紫外線吸収剤は、各種樹脂の劣化防止に広く用いられて
10 いるものから適宜選択して使用することができ、分子内に第1級アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基又はメルカプト基を有する化合物が含まれる。その具体例としては、
トリアセトンジアミン、ポリ [(6-モルホリノー- s -トリアジン-2, 4-ジイル) {2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ}
15 ヘキサメチレン {2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ}]]、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) セバケート、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ポリ (2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジハイドロキノリン)
20 ン)、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジハイドロキノリン、N, N'-ジフェニル-p-フェレンジアミン、N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェレンジアミン、N-1, 3-ジメチルブチル-N'-フェニル-p-フェレンジアミン、混合N, N'-ジアリル-p-フェレンジアミン、アルキル化ジフェニルアミン、8

- アセチル-3-ドデシル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-1, 3,
 8-トリアザスピロ[4.5]デカン-2, 4-ジオン、ポリ[{6-(1,
 1, 3, 3-テトラメチルブチル) アミノ-1, 3, 5-トリアジン-
 2, 4-ジイル}{2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イ
 5 ミノ} ヘキサメチレン {2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジ
 ル) イミノ}], N, N'-ビス(3-アミノプロピル) エチレンジアミ
 ン-2, 4-ビス[N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメ
 チル-4-ピペリジル) アミノ]-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジ
 ン縮合物、ジフェニルグアニジン、ジ-*o*-トリルグアニジン、N-シ
 10 クロヘキシルベンゾチアジール-スルフェナミド、2, 2'-ジヒドロキ
 シ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-*n*-オクチル
 オキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、
 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン三水和物、2, 4-ジヒ
 ドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノ
 15 ン-5-硫酸三水和物、4-ドデシルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフ
 エノン、4-ベンジルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2, 2',
 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ
 -4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクト
 キシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、
 20 2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-オクチルフェニル) ベンゾトリア
 ザール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリ
 アゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェ
 ニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'
 -*t*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾ-

- ル、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-アミルフェニル)
 -5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-
 -*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-
 4-オクチルオキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2-
 5 -ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、5
 -クロロ-2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)
 -2H-ベンゾトリアゾール、2-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ
 -5-メチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2
 -(3, 5-ジ-*t*-ペンチル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベ
 10 ンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフ
 ェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-*t*-
 -オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒド
 ロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミド
 -メチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-(2'
 15 -ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-アミルフェニル)ベンゾトリアゾ
 ール、2-(2-ヒドロキシ-3-ドデシル-5-メチルフェニル)ベ
 ンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α , α -ジ
 メチルペンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、*n*-ヘキサ
 デシル-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、*n*-
 20 ヘキサデシル-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、
 2', 4'-ジ-*t*-ブチルフェニル-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-
 ヒドロキシベンゾエート、1, 3, 5-トリス(4-*t*-ブチル-3-
 ヒドロキシ-2, 6-ジメチルペンジル)イソシアヌル酸、トリス(3,
 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシペンジル)イソシアヌレート、1,

- 3, 5-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)
 イソシアヌル酸、エチレングリコールビス [3- (3-*t*-ブチル-4-
 -ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオネート]、テトラキス [メ
 チレン-3 (3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)
 5 プロピオネート] メタン、*n*-オクタデシル-3 (3', 5'-ジ-*t*-
 -ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、トリエチレン
 グリコール・ビス [3- (3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチ
 ルフェニル) プロピオネート]、イソオクチル-3- (3, 5-ジ-*t*-
 -ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、1, 6-ヘキサ
 10 ジオール・ビス [3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェ
 ニル) プロピオネート]、2, 2-チオ-ジエチレンビス [3- (3, 5
 -ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、4, 4'
 -ブチリデン-ビス (3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'
 -ブチリデン-ビス (4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'
 15 -ブチリデン-ビス (4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'
 -チオ-ビス (3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メ
 チレン-ビス [4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール]、2, 2'-メ
 チレン-ビス (4-メチル-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレ
 ン-ビス (4-エチル-*t*-ブチルフェノール)、6- (2-ベンゾトリ
 20 アゾリル)-4-*t*-オクチル-6'-*t*-ブチル-4'-メチル-2,
 2'-メチレンビスフェノール、スチレン化フェノール、2, 6-ジ-
t-ブチル-4-メチルフェノール、2, 4-ジメチル-6- (1-メ
 チルシクロヘキシル) フェノール、2- [4, 6-ビス (2, 4-ジメ
 チルフェニル) -1, 3, 5-トリアジン-2-イル] -5- (オクチ

ルオキシ) フェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、2-(2*H*-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メンチル-6-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミジルメチル) フェノール、2-(4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-5-
 5 - [(ヘキシル) オキシ] フェノール、2, 5-ジ-*t*-ブチルハイドロキノン、ポリ(2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジハイドロキノン)、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジハイドロキノン、2, 5-ジ-*t*-アミルハイドロキノン、4, 4'-ブチリデン-ビス(6-*t*-ブチル-*m*-クレゾール)、2, 2'-メチレン-ビス[6-
 10 (1-メチルシクロヘキシル)-*p*-クレゾール]、1-[2-{3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ} エチル]-4-{3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ}-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、*S*-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-
 15 エチル-*n*-ヘキシル-チオグリコレート、4, 4'-チオビス(6-*t*-ブチル-*m*-クレゾール)、*p*-ベンゾキノンジオキシム、1, 6-ビス(4-ベンゾイル-3-ヒドロキシフェノキシ)-ヘキサシ、1, 4-ビス(4-ベンゾイル-3-ヒドロキシフェノキシ)-ブタン、サリチリ酸フェニル、4-*t*-ブチルフェニルサリシレート、1, 1, 3-
 20 -トリス(2-メチル-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル) ブタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサシ、3, 9-ビス[2-{3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ}-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、

- 2-*t*-ブチル-6-(3'-*t*-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、コハク酸ジメチル・1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物、メチル-3-[3-*t*-ブチル-5-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネートとポリエチレングリコールとの縮合物、3,4-ジヒドロ-2,5,7,8-テトラメチル-2-(4,8,12-トリメチルトリデシル)-2H-ベンゾピラン-6-オール及びこれを含有するグリセリン/低密度ポリエチレン混合物又はステアリン酸混合物、ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルスルホン酸エチル)カルシウムとポリエチレンワックスとの混合物、2,4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-*o*-クレゾール、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド)、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネートジエチルエステル、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、2,3-ビス[{3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル}]プロピオノヒドラジド、2,4-ビス(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、三共ライフテック社製製品(商品名:サノールLS-76

5, サノールLS-292, サノールLS-944, サノールLS-440, サノールLS-770, サノールLS-744)、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製製品（商品名：チヌビン123, チヌビン292, チヌビン144）などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

また、上記老化防止剤及び上記紫外線吸収剤の中の、分子内にイソシアネート基と反応性を有する官能基（例えば、第1級アミノ基、第2級アミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基及びメルカプト基）を有する化合物と、前記化合物（CC）との反応により合成される化合物も、
10 老化防止剤及び紫外線吸収剤として使用可能である。このような化合物を用いると、老化防止及び紫外線吸収の効果を増大させることができる。

上記老化防止剤及び上記紫外線吸収剤は、1種又は2種以上選択して用いることができる。老化防止剤及び紫外線吸収剤の配合割合は、硬化性樹脂（A）100重量部当たり0.001～10重量部の割合が好適
15 であるが、好ましくは0.01～5重量部であり、0.1～2重量部が最適である。

硬化性化合物

上記硬化性樹脂（A）以外の硬化性化合物であり、硬化性樹脂（A）が硬化した際に用途に適した特性が発現される様に、用途に応じて適宜
20 配合される。使用される硬化性化合物の例として、分子内にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー、エポキシ樹脂、無水マレイン酸グラフトポリブタジエンオイル（例えば、デグサジャパン社製製品（商品名：POLYVEST OC 800S）、前述の硬化性化合物（M）等

が挙げられ、上記化合物から1種又は2種以上選択して用いることができるが、これらに限定されるものではない。

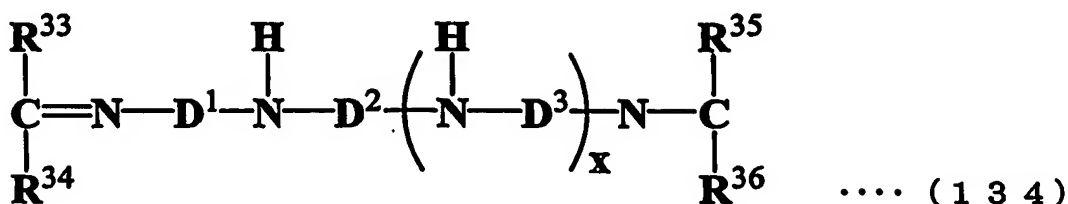
ウレタンプレポリマーは、分子内に少なくとも1個のイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーであれば特に限定されない。このようなウレタンプレポリマーは、分子内に少なくとも1個のヒドロキシル基、アミノ基、メルカプト基又はカルボキシル基を有する化合物と分子内に少なくとも2個のイソシアネート基を有する化合物との反応により合成することができる。ウレタンプレポリマー中に、原料であるイソシアネート化合物が残存していてもよい。

10 エポキシ樹脂の具体例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、アミンをグリシジル化したエポキシ樹脂、複素環を有するエポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、水素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、末端エポキシ化された
15 ポリオキシアルキレン等が挙げられ、これらから1種又は2種以上を選択して用いることができる。

エポキシ樹脂を用いる場合、ケチミン及びアルジミン等のケチミン化合物あるいはオキサゾリジン化合物を併用すると、より有効である。ケチミン化合物は、一般式： $-N=C(X)(Y)$ で示される基を有する化合物（式中、Xは水素原子又は有機基、Yは有機基である。）であり、
20 本発明においては、例えば、下記の(1)及び(2)に記載する化合物が有効に用いられる。

(1) 下記式(134)で表される化合物及びこの化合物の誘導体。
誘導体は、例えば、式(134)の化合物の第2級アミノ基にエポキシ

基を有する化合物を反応させることにより得られる化合物である。



(式中、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 及び R^{36} の各々は、水素、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、及び、炭素数1～6のアルキル基を有するフェニル基からなる群より選択される同一又は異なる基であり、 D^1 、 D^2 及び D^3 の各々は、炭素数2～6の同一又は異なるアルキレン基であり、 x は0又は1である。)

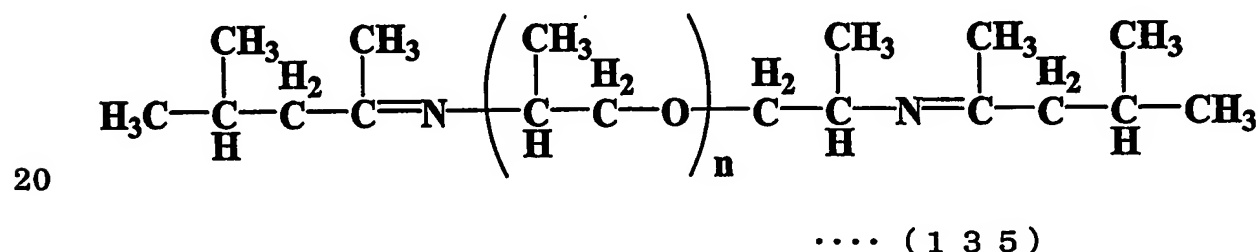
(2) 分子内に少なくとも1個の第一級アミノ基を有するアミン化合物とカルボニル化合物とを反応させることにより得られる化合物。アミン化合物をケトン類でブロックすることによりケチミン化でき、アルデヒド類でブロックすることによりアルジミン化できる。(2)の化合物は、ケチミン化したもの、アルジミン化したもののいずれをも包含する。

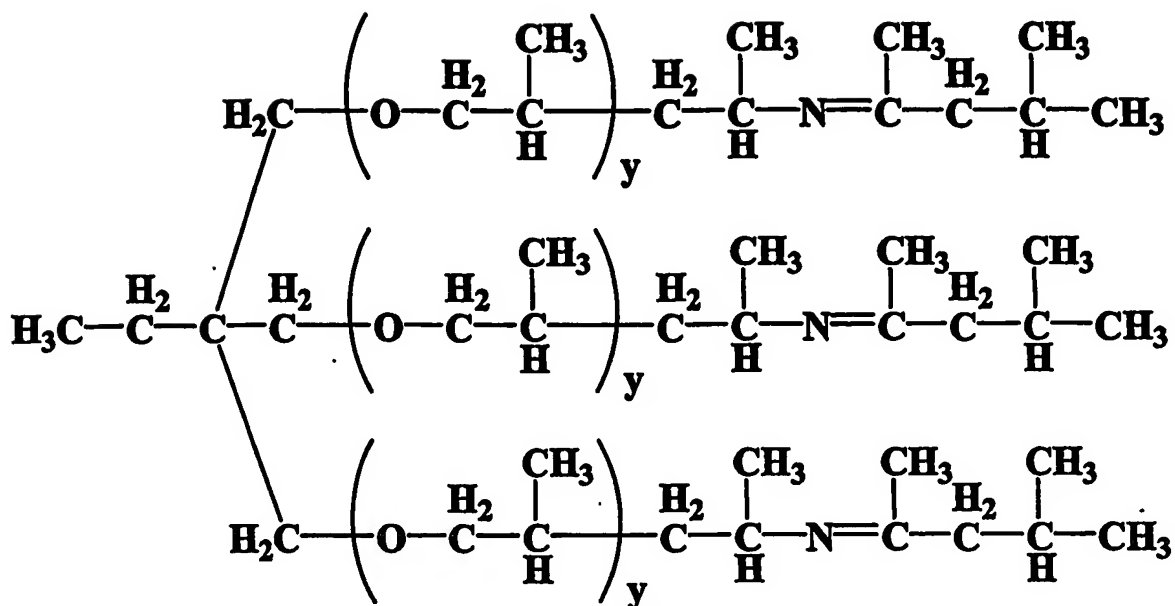
上記式(134)で表される化合物としては、2, 5, 8-トリアザ
-1, 8-ノナジエン、2, 10-ジメチル-3, 6, 9-トリアザ-
15 2, 9-ウンデカジエン、2, 10-ジフェニル-3, 5, 9-トリア
ザ-2, 9-ウンデカジエン、3, 11-ジメチル-4, 7, 10-ト
リアザ-3, 10-トリデカジエン、3, 11-ジエチル-4, 7, 1
0-トリアザ-3, 10-トリデカジエン、2, 4, 12, 14-テト
ラメチル-5, 8, 11-トリアザ-4, 11-ペンタデカジエン、2,
20 4, 20, 22-テトラメチル-5, 12, 19-トリアザ-4, 19
-トリエイコサジエン、2, 4, 15, 17-テトラメチル-5, 8,
11, 14-テトラアザ-4, 14-オクタデカジエン等が挙げられる

が、これらに限定されるものではない。

上記式(134)の化合物の第2級アミノ基に反応させるエポキシ基を有する化合物としては、スチレンオキサイド、ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、p-ter-ブチルフェニルグリシジルエーテル、p-sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、m,
5 p-クレジルグリシジルエーテル、p-クレジルグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキサジオキサイド、パーサチック酸グリシジルエステル、カルダノール変成グリシジルエーテル、ダイマー酸グリシジルエステル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、レゾルシノグ
10 リシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル等が挙げられる。特に、スチレンオキサイドを用いた誘導体が好ましい。(1)のケチミン誘導体として、上記式中の2個のイミノ基の一方のみがエポキシ基を有する化合物と反応したものを
15 用いても良い。

また、上記(1)の化合物として、下記式(135)又は下記式(136)で表される化合物も使用可能である。なお、下記式(135)において、nは1~6の数を示す。又、下記式(136)において、x、y及びzは同じでも異なってもよく、x+y+zは約5.3である。





.... (136)

- 一方、上記（２）の化合物を生成するためのアミン化合物としては、概して、第一級アミノ基当量が約 2,000 以下、好ましくは約 30 ~ 1,000 の範囲内であると有利であり、又、数平均分子量が約 5,000 以下、好ましくは約 60 ~ 3,000 の範囲内であるものが好適である。このようなアミン化合物の具体例として、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘキサメレンジアミン、トリメチルヘキサメレンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、1,2-ジアミノプロパン、イミノビスプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン；ポリ（オキシプロピレン）ジアミン等のポリオキシレン骨格を有するポリアミン；サンテクノケミカル社製製品（商品名：ジェファーマイン EDR 148）に代表されるポリエーテル骨格のジアミン；イソホロレンジアミン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1-シクロヘキシルアミノ-3-アミノブ

ロパン、3-アミノメチルー3, 3, 5-トリメチルーシクロヘキシルアミン；三井化学社製製品（商品名：NBDA）に代表されるノルボルナン骨格のジアミン；三菱ガス化学社製製品（商品名：MXDA）等のメタキシリレンジアミンに代表されるキシリレン骨格のジアミン；ジ
5 ミノジフェニルメタン、フェニレンジアミン；ポリアミドの分子末端に第一級アミノ基を有するポリアミドアミン等の脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミン、脂環式ポリアミンなどを挙げる事ができる。

上記以外にも、N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメ
トキシシラン、N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジ
10 トメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等の珪素原子含有アミン化合物を挙げる事ができる。上記のアミン化合物の中でも特に分子内に第一級アミノ基を2個以上有するポリアミン化合物が好ましい。

上記（2）の化合物を生成するカルボニル化合物としては、例えばア
15 セトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルtert-ブチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン、エチルプロピルケトン、エチルブチルケトン、シクロヘキサノン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン等のケトン類；アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類を挙げる
20 ことができる。

上記アミン化合物と上記カルボニル化合物との反応は、既知の方法によって行うことができ、その際、アミン化合物中に存在する実質的に全ての第一級アミノ基がカルボニル化合物と反応するような量比及び条件で反応させる。両者の反応は、無溶媒下、又は、ヘキサン、シクロヘキ

サン、トルエン、ベンゼン等の非極性溶媒の存在下、加熱還流し生成する水を共沸により除去することにより達成される。又、反応（脱水反応）を容易に進行させるために、上記カルボニル化合物として、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンのような水溶性に乏しく且つ立体障害の小さいケトン類を使用することもできる。

上記エポキシ樹脂及び上記ケチミン化合物は、硬化性樹脂（A）100重量部当たり、上記エポキシ樹脂1～200重量部及びケチミン化合物1～200重量部の割合で用いることが好ましく、特に、硬化性樹脂（A）100重量部当たり、上記エポキシ樹脂1～100重量部及びケチミン化合物1～100重量部の割合で用いると好適である。

本発明においては、上記硬化性樹脂（A）と上記エポキシ樹脂の硬化剤とを含有する混合物（I）、及び、上記エポキシ樹脂と硬化触媒（B）とを含有する混合物（II）によって接着剤を構成することもできる。特に、硬化性樹脂（A）100重量部とエポキシ樹脂の硬化剤0.01～80重量部からなる混合物（I）と、上記エポキシ樹脂100重量部と硬化触媒（B）0.1～20重量部とからなる混合物（II）とによってこの接着剤を構成し、混合物（I）と混合物（II）との割合を、混合物（I）15～80重量%：混合物（II）85～15重量%とすることによって極めて良好な硬化性及び接着強さを発揮する。

上記エポキシ樹脂の硬化剤としては、エチレンジアミン、1,3-プロパンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサレンジアミン、m-キシリレンジアミン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）プロパン、イソホロンジアミン、テトラエチレンペンタミン、ジプロピ

レントリアミン、ビスヘキサメチレントリアミン、1, 3, 6-トリス
アミノメチルヘキサン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ポリエー
テルジアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、メンセンジアミン、ビ
ス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、N-アミノエチ
5 ルピペラジン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、
ジアミノジフェニルメタン等、及び、これらの変性物等が挙げられるが、
これらに限定されるものではない。変性方法としては、例えば、エポキシ
化合物付加、エチレンオキシド付加、プロピレンオキシド付加、アク
リロニトリル付加、フェノール又はその誘導体とホルマリンとによるマ
10 ンニッヒ付加、チオ尿素付加、ケトン封鎖等が挙げられる。

上記のエポキシ樹脂硬化剤の他にも、フェノールノボラック、ポリメ
ルカプタン化合物、ポリサルファイド、ケチミン類、第三級アミン類、
有機酸ヒドラジド、ジシアンジアミド及びその誘導体、アミンイミド、
カルボン酸エステル、三弗化ホウ素-アミンコンプレックス、イミダゾ
15 ール類、ルイス酸類、酸無水物類、ハロゲン化酸無水物類、芳香族ジア
ゾニウム塩、ジアリルヨードニウム塩、トリアリルスルホニウム塩、ト
リアリルセレニウム塩、ポリアミドアミン、ポリフェノール類、アルコ
ール類、アセチルアセトナート金属塩、ホスフィン類等も使用でき、1
種又は2種以上を選択して用いることができる。

20 以下、実施例を参照して本発明を更に詳細に説明する。本発明は下記
の実施例に限定されるものではない。

実施例

<硬化性樹脂(A)の製造>

(合成例 1)

分子内にトリメトキシシリル基及びスルフィド結合を有する硬化性樹脂 B-1 の合成

両末端がアシル基のポリエーテル（旭電化工業社製、商品名：SDX
5 -1690、数平均分子量3,000）100g及び1,5-ジメルカ
プト-3-チアペンタン（丸善ケミカル社製、商品名：DMDS）10.
3gを反応容器に入れ、窒素雰囲気下で90℃まで昇温した。温度を保持して、AIBN（2,2'-アゾビスイソブチロニトリル）0.5g
及びトルエン5gの混合溶液を1時間かけて滴下し、更に、同温度で2
10 時間反応させて、分子内にメルカプト基を有する化合物（PB-1）を
合成した。化合物（PB-1）を含む反応物を85℃に冷却した後、γ
-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM5103、
信越化学工業社製）15.6gを添加して同温度で3時間反応させて、
分子内にトリメトキシシリル基を有する室温で液状の硬化性樹脂B-1
15 を合成した。

(合成例 2)

分子内にメチルジメトキシシリル基及びスルフィド結合を有する硬化性樹脂 B-2 の合成

合成例1で調製される化合物PB-1を含有する反応物を、反応容器
20 中で85℃に冷却した後、γ-アクリロキシプロピルメチルジメトキシ
シラン（商品名：KBM5102、信越化学工業社製）14.6gを添
加して同温度で3時間反応させて、分子内にメチルジメトキシシリル基
を有する室温で液状の硬化性樹脂B-2を合成した。

(合成例 3)

分子内にトリメトキシシリル基、ウレタン結合及び置換尿素結合を有する硬化性樹脂B-3の合成

反応容器に、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM903、信越化学工業社製）179 g 及びアクリル酸2-エチルヘキシル184 g を入れ、窒素雰囲気下にて攪拌混合しながら80℃で10時間反応させることで、反応物SE-3を得た。

別の反応容器に、ポリオキシプロピレンポリオール（商品名：PML4010、旭硝子ウレタン社製、数平均分子量10,000）700 g、ポリオキシエチレン含有ポリオキシプロピレンポリオール（商品名：PR5007、旭電化工業社製）300 g 及びイソホロンジイソシアネート（商品名：デスモジュールI、住化バイエルウレタン社製）58.8 g を入れ、窒素雰囲気下にて攪拌混合しながら90℃で8時間反応させることで、分子内にイソシアネート基を有するポリオキシアルキレン樹脂PB-3を得た。その後、上記反応物SE-3を119 g 添加し、窒素雰囲気下にて攪拌混合しながら90℃で2時間反応させることで、分子内にウレタン結合、置換尿素結合及び含珪素特性基を有するポリオキシアルキレン樹脂である室温で液状の硬化性樹脂B-3を得た。

（合成例4）

分子内にトリメトキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、ウレタン結合及び置換尿素結合を有する硬化性樹脂B-4の合成

反応容器に、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM903、信越化学工業社製、）35.9 g、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン（商品名：KBM902、信越化学工業社製）130.6 g 及びアクリル酸n-ブチル114 g を入れ、窒素雰囲気下にて攪拌

混合しながら 80℃で 10 時間反応させることで、反応物 SE-4 を得た。

- 別の反応容器に、ポリオキシプロピレンポリオール（商品名：PML 4010、旭硝子ウレタン社製、数平均分子量 10,000）700g、
- 5 ポリオキシエチレン含有ポリオキシプロピレンポリオール（商品名：PR5007、旭電化工業社製）300g 及びイソホロンジイソシアネート（商品名：デスモジュール I、住化バイエルウレタン社製）52.3g を入れ、窒素雰囲気下にて攪拌混合しながら 90℃で 8 時間反応させることで、分子内にイソシアネート基を有するポリオキシアルキレン樹脂
- 10 脂 PB-4 を得た。その後、上記反応物 SE-4 を 82g 添加し、窒素雰囲気下にて攪拌混合しながら 90℃で 2 時間反応させることで、分子内にウレタン結合、置換尿素結合及び含珪素特性基を有するポリオキシアルキレン樹脂である室温で液状の硬化性樹脂 B-4 を得た。

（実施例 1～4、比較例 1）

- 15 得られた硬化性樹脂 1～4 の硬化速度を比較するため、表 1 に示す配合割合（重量部）で硬化性樹脂及び三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体をミキサーを用いて 30 秒間速やかに混合し、混合物を 23℃及び相対湿度 50～60% の雰囲気中で静置して、表面に硬化皮膜が生じてタックが無くなることにより指で触れても混合物が転着しなくなるまでの
- 20 時間（皮張り時間）を測定した。表中、例えば、2'30'' とあるのは、皮張り時間が 2 分 30 秒であったことを示す。

表 1 の結果より、三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体を用いた場合、分子内にトリメトキシシリル基を含有する硬化性樹脂を用いた実施例 1～4 では、分子内にトリメトキシシリル基を含有せずメチルジメトキシ

シリル基のみである硬化性樹脂を用いた比較例 1 より、硬化が極めて速いことが分かる。つまり、三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体は、トリメトキシシリル基に対して極めて有効な硬化触媒として作用する。

- 尚、実施例 3 において、三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体 3 重量部 5 部の代わりに熱潜在性触媒（商品名：サンエイド S I - 1 4 5 L、三新化学工業社製、 SbF_6^- 系芳香族スルホニウム塩）3 重量部を用いた場合、3 時間たっても皮張りしないことから、三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体特有の効果と見なせる。

表 1

	実施例				比較例
	1	2	3	4	
硬化性樹脂B-1	100	60			
硬化性樹脂B-2		30			
硬化性樹脂B-3			100		
硬化性樹脂B-4		10		100	
S303					100
三フッ化ホウ素モノエチルアルミニウム錯体	3	3	3	3	3
皮張り時間	11'00"	18'00"	2'30"	22'00"	3時間経っても皮張りせず

S 3 0 3 : 商品名、鐘淵化学工業社製のメチルジメトキシシリル基含有ポリオキシアルキレン

(実施例 5 ～ 25、比較例 2 ～ 3)

表 2 又は 3 の配合割合（重量部）に従って、合成例 1 で得られた硬化性樹脂 B-1 又は合成例 3 で得られた硬化性樹脂 B-3、N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM 60.3、信越化学工業社製）及び硬化触媒をミキサーを用いて 30 秒間速やかに混合し、混合物の皮張り時間を測定した。その結果を、表 2 及び表 3 に示す。

表 2 及び表 3 の結果から、硬化触媒としてハロゲン化金属及びハロゲン化ホウ素化合物を用いた場合、ジアルキル錫系触媒を用いる場合よりも、分子内にトリメトキシシリル基を有する硬化性樹脂の硬化が極めて速いことが分かる。また、実施例 16 ～ 26 よりも実施例 5 ～ 15 の方が硬化が速いことから、硬化触媒として上記ルイス酸化合物を用いた場合に、分子内にウレタン基、置換尿素結合及び第 3 級アミノ基を有する硬化性樹脂 B-3 の方が、ウレタン結合等を有さずスルフィド結合を有する硬化性樹脂 B-1 より硬化が速い。更に、硬化触媒として、上記ルイス酸及び錯体の中でも塩化チタンあるいは三フッ化ホウ素化合物を用いた時に極めて速い硬化速度が得られることが分かる。

表 2

	実施例															比較例
	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15					2
硬化性樹脂B-3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
KBM603 ^{*1}	3	3	3	3	3	3		3	3	3	3	3	3	3	3	3
塩化すず(SnCl ₄)	0.005															
塩化アルミニウム(AlCl ₃)		0.005														
塩化ジルコニウム(ZrCl ₄)			3													
塩化チタン(TiCl ₄)				3												
三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体					3											
三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体	1.5	1.5				3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
スタンNo. 918 ^{*2}								1								
SCAT-51 ^{*3}									1							
ネオスタンU-700 ^{*4}										1						
ネオスタンU-830 ^{*5}											1					3
皮張り時間	2'30"	4'00"	5'00"	0'30"	0'30"	2'30"	2'30"	2'15"	2'30"	2'00"	2'30"	2'30"	2'30"	2'30"	2'30"	8'00"

*1 商品名;信越化学工業社製、N-β (アミノエチル) γ-アミノプロピルトリメトキシジブテン

*2 商品名;三共有機化学工業社製、ジブチル錫系化合物

*3 商品名;三共有機化学工業社製、ジオクチル錫系化合物

*4 商品名;日東化成社製、ポリ(ジブチルスタノキサン)ジシリケート化合物

*5 商品名;日東化成社製、ジオクチル錫系化合物

表 3

	実施例												比較例
	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26		
硬化性樹脂B-1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
KBM603*1	3	3	3	3	3	3		3	3	3	3	3	3
塩化すず(SnCl ₄)	0.005												
塩化アルミニウム(AlCl ₃)		0.005											
塩化ジルコニウム(ZrCl ₄)			3										
塩化チタン(TiCl ₄)				3									
三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体					3								
三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体	1.5	1.5				3	3	3	3	3	3		
No. 918*2								1					
SCAT-51*3									1				
ネオスタンU-700*4										1			
ネオスタンU-830*5											1		3
皮張り時間	8'00"	13'00"	10'00"	2'30"	0'45"	12'00"	8'00"	10'00"	11'00"	9'00"	12'00"		30'00"

*1 商品名;信越化学工業社製、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシジメチル

*2 商品名;三共有機化学工業社製、ジブチル錫系化合物

*3 商品名;三共有機化学工業社製、ジブチル錫系化合物

*4 商品名;日東化成社製、ポリ(ジブチルスタノキサン)ジシリケート化合物

*5 商品名;日東化成社製、ジブチル錫系化合物

(実施例 27～31、比較例 4、5)

- 合成例 3 で得られた硬化性樹脂 B-3 を 100 重量部、及び、ジメチルシロキサンで疎水処理したシリカエアロゲル（商品名：サイロホービック 200、富士シリシア化学社製）10 重量部をプラネタリーミキサーに投入し、減圧下で 100℃ に加熱して 1 時間加熱脱水しながら混練し、室温まで冷却した後、末端封鎖ポリエチレングリコール（商品名：ハイソルブ MPM、東邦化学工業社製）5 重量部、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM903、信越化学工業社製）5 重量部及び表 4 に示す硬化触媒を表 4 に示す配合割合（重量部）で添加し、減圧下にて 30 分間混練して、各々、硬化性樹脂組成物を得た。各硬化性樹脂組成物は、速やかに密栓容器に充填して密封し、23℃ で 2 週間以上放置した。その後、容器から取り出して、実施例 1 と同様に 23℃、相対湿度 50% び雰囲気中に静置して各硬化性樹脂組成物の皮張り時間を測定した。結果を表 4 に示す。
- 表 4 の結果から、硬化性樹脂 B-3 を含有する組成物の硬化触媒として三フッ化ホウ素系化合物（具体的には三フッ化ホウ素とアミン化合物との錯体）を用いると、ジアルキル錫系化合物を用いるより、格段に硬化が速い。特に、硬化触媒の量が硬化性樹脂 B-3 100 重量部に対して 0.1 重量部程度以上において格別の硬化性を示す。また、三フッ化ホウ素系化合物と錫化合物を併用した場合でも硬化が非常に速く、三フッ化ホウ素系化合物が有効に作用することが分かる。

表 4

	実施例					比較例		
	27	28	29	30	31	4	5	
硬化性樹脂B-3	100	100	100	100	100	100	100	100
サイロホービック200 ^{*6}	10	10	10	10	10	10	10	10
ハインルプMPM ^{*7}	5	5	5	5	5	5	5	5
KBM903 ^{*8}	5	5	5	5	5	5	5	5
三フッ化ホウ素ピペリジン錯体		0.1	0.01					
三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体	1			0.1	0.01			
SCAT-51 ^{*9}				1	1	3		
ビス(ジオクタルスタノキサン)ジエチルシリケート								1
皮張り時間	0'45"	1'45"	12'00"	1'15"	10'00"	13'00"	15'30"	

*6 商品名;富士シリシア化学社製、ジメチルシロキサンで疎水化処理したシリカエアロゲル

*7 商品名;東邦化学工業社製、末端封鎖ポリエチレングリコール

*8 商品名;信越化学工業社製、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン

*9 商品名;三共有機化学工業社製、ジオクタル錫系化合物

(合成例 5)

分子内に含珪素特性基及びウレタン結合を有する硬化性樹脂 B-5の合成

反応容器に、ポリエーテルポリオール（商品名：PML 4010、旭硝子ウレタン社製、数平均分子量10,000）100g及びγ-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン（商品名：Y-5187、日本ユニカー社製）4.1gを入れ、窒素雰囲気下で攪拌混合しながら90℃で8時間反応させることで、分子内に含珪素特性基及びウレタン結合を有するポリオキシアルキレン樹脂である室温で液状の硬化性樹脂 B-5 を得た。

(合成例 6)

分子内に含珪素特性基及びチオウレタン結合を有する硬化性樹脂 B-6 の合成

反応容器に、両末端がアシル基のポリエーテル（商品名：SDX-1690、旭電化工業社製、数平均分子量3,000）100g及び1,5-ジメルカプト-3-チアペンタン（商品名：DMDS、丸善ケミカル社製）11.3gを入れ、窒素雰囲気下で90℃まで昇温して温度を保持した。次いで、AIBN 0.5g及びトルエン5gの混合溶液を2時間掛けて滴下し、更に、同温度で1時間反応させて反応物PB-6を合成した。この反応物PB-6を70℃に冷却した後、γ-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン（商品名：Y-5187）13.7g及びトリエチルアミン0.15gを添加し、窒素雰囲気中、70℃で8時間反応させることで、分子内に含珪素特性基及びチオウレタン結合を有するポリオキシアルキレン樹脂である室温で液状の硬化性樹脂 B-6

を製造した。

(合成例 7)

分子内に含珪素特性基及び尿素結合を有する硬化性樹脂 B-7 の合成

- 5 反応容器に、両末端が第 1 級アミノ基のポリエーテルポリオール（商品名：ジェファーミン D-4000、サンテクノジャパン社製、数平均分子量 4,000）100 g 及び γ-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン（商品名：Y-5187、日本ユニカー社製）8.7 g を入れ、窒素雰囲気下で攪拌混合しながら 70℃ で 8 時間反応させることで、
- 10 分子内に含珪素特性基及び尿素結合を有するポリオキシアルキレン樹脂である室温で液状の硬化性樹脂 B-7 を得た。

(合成例 8)

分子内に含珪素特性基及び置換尿素結合を有する硬化性樹脂 B-8 の合成

- 15 反応容器に、両末端が第 1 級アミノ基のポリエーテルポリオール（商品名：ジェファーミン D-4000、サンテクノジャパン社製、数平均分子量 4,000）100 g 及びアクリル酸ブチル 4.9 g を入れ、窒素雰囲気下で攪拌混合しながら 50℃ で 10 時間反応させることで、反応物 P B-8 を得た。さらに、γ-イソシアネートプロピルトリメトキシ
- 20 シシラン（商品名：Y-5187、日本ユニカー社製）4.4 g を加え、窒素雰囲気下にて攪拌混合しながら 90℃ で 10 時間反応させることで、分子内に含珪素特性基及び置換尿素結合を有するポリオキシアルキレン樹脂である室温で液状の硬化性樹脂 B-8 を得た。

(合成例 9)

分子内に含珪素特性基及びチオ尿素結合を有する硬化性樹脂B-9の合成

反応容器中で、3-(トリメトキシシリル)プロピルアミン53.8 gと乾燥テトラヒドロフラン(THF)600mlとを混合し、0℃まで冷却した。この溶液に、二硫化炭素34.2gを滴下し、窒素雰囲気中で、0℃で5時間攪拌した。その後、乾燥THF180mlにジシクロヘキシルカルボジイミド61.9gを溶解させた溶液及びトリエチルアミン3gを加え、40℃で5時間反応を行った。得られた反応混合液からTHFを減圧留去し、その残留物をn-ヘキサンで抽出した。抽出液からn-ヘキサンを減圧留去し、残留物を減圧蒸留して、γ-イソチオシアネートプロピルトリメトキシシランを得た。

別の反応容器に、両末端が第1級アミノ基のポリエーテルポリオール(商品名:ジェファーマインD-4000、サンテクノジャパン社製、数平均分子量4,000)1,000g及び上記で得られたγ-イソチオシアネートプロピルトリメトキシシラン110.7gを入れ、窒素雰囲気中で攪拌混合しながら90℃で8時間反応させることで、分子内に含珪素特性基及びチオ尿素結合を有するポリオキシアルキレン樹脂である室温で液状の硬化性樹脂B-9を得た。

(合成例10)

20 分子内に含珪素特性基及び置換チオ尿素結合を有する硬化性樹脂B-10の合成

反応容器に、両末端が第1級アミノ基のポリエーテルポリオール(商品名:ジェファーマインD-4000、サンテクノジャパン社製、数平均分子量4,000)100g及びアクリル酸メチル3.7gを入れ、窒

素雰囲気中で攪拌混合しながら50℃で10時間反応させることで、反応物PB-10を得た。さらに、合成例5で得られたγ-イソチオシアネートプロピルトリメトキシシラン5.5gを加え、窒素雰囲気中で攪拌混合しながら90℃で8時間反応させることで、分子内に含珪素特性

5 基及びチオ尿素結合を有するポリオキシアルキレン樹脂である室温で液状の硬化性樹脂B-10を得た。

(合成例11)

分子内に上記含珪素特性基を有し且つ、分子内にアミド結合を有する硬化性樹脂の合成

- 10 反応容器にトルエン500gを投入した。メタクリル酸メチル100g、アクリル酸ブチル100g、メタクリル酸ラウリル30g、アクリルアミド20g、アクリル酸ジアセトンアミド(商品名:ダイアセトンアクリルアミド、協和発酵工業社製)40g、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(商品名:KBM503、信越化学工業社製)
- 15 20g、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(商品名:KBM803、信越化学工業社製商品名)10g、及び、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(商品名:V-65、和光純薬工業社製)3gを混合してモノマー溶液を調製した。このモノマー溶液を、窒素雰囲気中で100℃に加熱しながら2時間かけて反応
- 20 容器のトルエンに滴下し、さらに1時間反応させた。更に、上記重合開始剤1gをトルエン20gに溶解させた重合開始剤溶液を10分かけて滴下し、さらに4時間反応させた。その後、反応物からトルエンを減圧留去して、分子内に含珪素特性基及びアミド結合を有するビニル重合体である室温で液状の硬化性樹脂B-11を得た。

(合成例 1 2)

分子内に含珪素特性基及びヒドロキシル基を有する硬化性樹脂 B -1 2 の合成

反応容器に、両末端がアリル基のポリエーテル（商品名：SDX-1
5 690、旭電化工業社製、数平均分子量3,000）100g及び1,
5-ジメルカプト-3-チアペンタン（商品名：DMDS、丸善ケミカル社製）を11.3g入れ、窒素雰囲気中で90℃まで昇温し、温度を
保持した。次いで、AIBN 0.5g及びトルエン5gの混合溶液を1
時間かけて滴下し、更に、同温度で2時間反応させて反応物PB-12
10 を合成した。反応物PB-12を70℃に冷却した後、γ-グリシドキシ
シプロピルメチルトリメトキシシラン（商品名：TSL8350、GE
東芝シリコン社製）18.9g及びトリエチルアミンを0.15g添
加し、窒素雰囲気中、70℃で8時間反応させることで、分子内に含珪
素特性基及びヒドロキシル基を有するポリオキシアルキレン樹脂である
15 室温で液状の硬化性樹脂B-12を製造した。

(合成例 1 3)

分子内に含珪素特性基及び第2級アミノ基を有する硬化性樹脂 B -1 3 の合成

反応容器に、両末端が第1級アミノ基のポリエーテルポリオール（商
20 品名：ジェファーマインD-4000、サンテクノジャパン社製、数平均
分子量4,000）100g及びγ-アクリロキシシプロピルトリメトキシ
シラン（商品名：KBM5103、信越化学工業社製）11.7gを
入れ、窒素雰囲気中で攪拌混合しながら50℃で10時間反応させるこ

とで、分子内に含珪素特性基及び第2級アミノ基を有するポリオキシアルキレン樹脂である室温で液状の硬化性樹脂B-13を得た。

(合成例14)

分子内に含珪素特性基及び第3級アミノ基を有する硬化性樹脂B-

5 14の合成

反応容器に、トルエン500gを入れた。メタクリル酸メチル100g、アクリル酸ブチル100g、メタクリル酸ラウリル30g、第3級アミノ基含有アクリル酸エステル化合物(商品名:ライトエステルDM、共栄社化学社製)20g、第3級アミノ基含有アクリル酸エステル化合物(商品名:ライトエステルDE、共栄社化学社製、)20g、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(商品名:KBM503、信越化学工業社製)20g、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン(商品名:KBM803、信越化学工業社製)10g、及び、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(商品名:V-65、和光純薬工業社製)3gを混合し、モノマー溶液を調製した。

このモノマー溶液を、窒素雰囲気中で100℃に加熱しながら2時間かけて反応容器のトルエンに滴下し、さらに1時間反応させた。更に、上記重合開始剤1gをトルエン20gに溶解させた溶液を10分かけて滴下し、さらに4時間反応させた。その後、反応物からトルエンを減圧留去し、分子内に含珪素特性基及び第3級アミノ基を有するビニル重合体である室温で液状の硬化性樹脂B-14を得た。

(実施例32~44、比較例6、7)

表5に従って、合成例5~14で得られた硬化性樹脂B-5~B-14、加水分解性シリル基を有するポリオキシアルキレン(商品名:サイ

リル S 3 0 3、鐘淵化学工業社製)、及び、加水分解性シリル基を有する
ポリオキシアルキレンと加水分解性シリル基を有するアクリル重合体と
の混合物(商品名:MA 4 4 0、鐘淵化学工業社製)のいずれかをブラ
ネタリーミキサーに投入し、減圧下にて100℃で1時間加熱脱水しな
5 がら混練し、室温まで冷却した後、イソパラフィン(商品名:シェルゾ
ールTK、シェルケミカルズジャパン社製)5重量部及びγ-アミノプ
ロピルトリメトキシシラン(商品名:KBM 9 0 3、信越化学工業社製)
1 重量部及び表5に示す硬化触媒を表5の配合割合(重量部)で添加し、
減圧下にて30分間混練して、それぞれ硬化性樹脂組成物を得た。各硬
10 化性樹脂組成物は速やかに密栓容器に充填し密封し2週間以上放置した。
その後、容器から取り出して、実施例1と同様に23℃、相対湿度50%
の雰囲気中に静置して各硬化性樹脂組成物の皮張り時間を測定した。結
果を表5に示す。

表5に示すように、三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体の使用によ
15 ってジアルキル錫化合物を用いた場合より硬化速度が極めて速くなるこ
とは、硬化性樹脂B5～B14の結果においても理解され、分子内に含
珪素特性基及び極性要素を有する硬化性樹脂を用いた場合に共通するこ
とが分かる。

表 5

	実施例														比較例		
	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	6	7		
硬化性樹脂B-5	100										50	50	50		50		
硬化性樹脂B-6		100															
硬化性樹脂B-7			100														
硬化性樹脂B-8				100													
硬化性樹脂B-9					100												
硬化性樹脂B-10						100											
硬化性樹脂B-11							100				50						
硬化性樹脂B-12								100						100			
硬化性樹脂B-13									100								
硬化性樹脂B-14										100							
サイリルS303*10												50					
MA440*11													50		50		
シエルノールTK*12	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
KBM903*13	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
三フッ化ボウ素モノエチル錯体	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1				
ネオスタンU-700*14														0.1	0.1		
皮張り時間	1'30"	1'45"	2'00"	2'15"	2'30"	3'30"	4'30"	2'15"	2'30"	5'00"	1'45"	5'30"	6'30"	90'00"	60'00"		

*10 商品名; 鐘淵化学工業社製、分子内に上記含珪素特性基を有するポリオキシアルキレン

*11 商品名; 鐘淵化学工業社製、加水分解性シリル基を有するポリオキシアルキレンと加水分解性シリル基を有するアクリル重合体との混合物

*12 商品名; シェルケミカルズジャパン、インパラフィン

*13 商品名; 信越化学工業社製、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン

*14 商品名; 日東化成社製、ポリ(ジブチルスチレン/ノキサン)ジシリケート化合物

表 1 ～ 5 の結果から、分子内に 2 官能性又は 3 官能性の含珪素特性基（加水分解性シリル基又はシラノール基）を有し、且つ、分子内にウレタン結合、チオウレタン結合、尿素結合、チオ尿素結合、置換尿素結合、置換チオ尿素結合、アミド結合、ヒドロキシル基、スルフィド結合、第 2 級アミノ基及び第 3 級アミノ基から選ばれる結合又は基を有する硬化性樹脂 (A) に、硬化触媒として上記のようなルイス酸又はその錯体 (B) を配合すると、硬化速度が極めて速い硬化性樹脂組成物を調製できることが分かる。

＜極性要素としてウレタン結合、置換尿素結合又は第 3 級アミノ基を有する硬化性樹脂の有効性＞

（第 2 級アミノ基含有加水分解性アルコキシシラン化合物の合成）

表 6 に示す各化合物を、表 6 に示す各割合（重量部）で窒素雰囲気中で混合し、40℃で 7 日間反応させて、第 2 級アミノ基（—NH—）を有する加水分解性アルコキシシラン化合物である 3 種のシリル化剤（反応物 1-A、反応物 1-B 及び反応物 1-C）を合成した。

表 6

	反応物 1-A	反応物 1-B	反応物 1-C
KBM903 (*15)	179.3	179.3	
KBM603 (*16)			222.4
マレイン酸ジメチル	132.1		
アクリル酸エチル		100.1	
アクリル酸メチル			172.2

*15 商品名、信越化学工業社製の γ -アミノプロピルトリメトキシシラン

*16 商品名、信越化学工業社製の N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン

（イソシアネート基とチオウレタン結合とを有する重合性ビニルモノマーの合成）

アリルメルカプタン 157. 2 g と、トリレンジイソシアネート（住化バイエルウレタン社製、商品名「スミジュール T-80」） 174. 2 g とを窒素雰囲気中で混合し、40℃で24時間反応させて、イソシアネート基とチオウレタン結合とを有する重合性ビニル化合物（反応物 5 2-A）を合成した。

（分子内に含珪素特性基と、置換尿素結合、チオウレタン結合、ウレタン結合又はマイケル付加反応由来の窒素原子団とを有する重合性ビニルモノマーの合成）

窒素雰囲気中で、表 7 に示す各化合物を、表 7 に示す各割合（重量部）
10 で混合し、50℃で7日間反応させて、3種の加水分解性シリル基含有重合性ビニルモノマー（反応物 3-A、反応物 3-B、反応物 3-C）を合成した。反応物 3-A、反応物 3-B、反応物 3-C は、いずれも分子内にマイケル付加反応由来の含窒素原子団を有する加水分解性シリル基含有重合性ビニルモノマーである。また、表 7 に示す各化合物を、
15 表 7 に示す各割合（重量部）で窒素雰囲気中にて混合し、40℃で24時間反応させて、2種の加水分解性シリル基含有重合性ビニルモノマー（反応物 3-D、反応物 3-E）を合成した。反応物 3-D は分子内にウレタン結合を有する加水分解性シリル基含有重合性ビニルモノマーであり、反応物 3-E は分子内にチオウレタン結合を有する加水分解性シリル基含有重合性ビニルモノマーである。
20

表 7

	反応 物 3-A	反応物 3-B	反応物 3-C	反応物 3-D	反応物 3-E
ネオペンチルグリコー ルジアクリレート	212.0				
ライトエステルG-201P (*17)		214.0			
ライトアクリレートT MP-A (*18)			296.0		
m-TMI (*19)				201.3	
反応物 2-A					248.3
反応物 1-A	311.4				311.4
反応物 1-B		279.4			
反応物 1-C			394.5		
KBM903 (*20)				179.3	

* 17 商品名、共栄化学社製の2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシ
シプロピルメタクリレート

* 18 商品名、共栄化学社製のトリメチロールプロパントリアクリレ
ート

* 19 商品名、日本サイテックインダストリー社製のm-イソプロペ
ニル α ， α ジメチルペンジリソシアネート

* 20 商品名、信越化学工業社製の γ -アミノプロピルトリメトキシ
シラン

(分子内に含珪素特性基と、少なくとも1個のウレタン結合、置換尿素結合又は第3級アミノ基とを有する硬化性樹脂の合成)

(合成例15～18)

- 5 表8に示すポリオール化合物とイソシアネート化合物とを、表8に示す各割合(重量部)で窒素雰囲気中にて攪拌混合しながら90℃で10時間反応させた。次いで、得られた反応物と表8に示すシリル化剤とを、表8に示す各割合(重量部)で窒素雰囲気中にて攪拌混合しながら90℃で1時間反応させて、4種の液状の硬化性樹脂(硬化性樹脂B-15、硬化性樹脂B-16、硬化性樹脂B-17、硬化性樹脂B-18)を合
- 10 成した。

表 8

合成例		1 5	1 6	1 7	1 8
硬化性樹脂		B - 1 5	B - 1 6	B - 1 7	B - 1 8
ポリ オール 化 合物	PML-4010 (* 2 1)	100.00			
	P-28 (* 2 2)		100.00		
	NS-2400 (* 2 3)			100.00	
	PTMG2000 (* 2 4)				100.00
イソ シア ネー ト化 合物	デスモジュール I (* 2 5)		8.35	13.89	13.89
	スミジュール T-80 (* 2 6)	3.47			
シリ ル化 剤	反応物 1-A	6.22			
	反応物 1-B		7.00		
	反応物 1-C			9.86	
	KBM573 (* 2 7)				6.39

* 2 1 商品名、旭硝子ウレタン社製のポリプロピレングリコール

* 2 2 商品名、武田薬品工業社製のポリプロピレングリコール

* 2 3 商品名、旭電化工業社製のポリエステルポリオール

5 * 2 4 商品名、三菱化学社製のポリテトラメチレングリコール

* 2 5 商品名、住化バイエルウレタン社製のイソホロンジイソシアネート

* 2 6 商品名、住化バイエルウレタン社製のトリレンジイソシアネート

10 * 2 7 商品名、信越化学工業社製のN-フェニルγ-アミノプロピルトリメトキシラン

(含珪素特性基含有ビニル重合体の合成)

(合成例 19～23)

n-ブチルアクリレートと、加水分解性シリル基含有重合性ビニルモノマー（反応物 3-A、反応物 3-B、反応物 3-C、反応物 3-D 又は反応物 3-E）と、連鎖移動剤としてラウリルメルカプタンと、重合開始剤として 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) とを表 9 に配合割合（重量部）で配合した液状のモノマー混合物を調製し、窒素雰囲気中にて、100℃に加熱しながら、反応溶媒である表 9 に示すシリル化ウレタン樹脂（反応物 4-A、反応物 4-B、反応物 4-C 又は反応物 4-D）に 5 時間かけて滴下し、更に 2 時間反応させて含珪素特性基含有ビニル重合体を生成することにより、含珪素特性基含有ビニル重合体と液状の硬化性樹脂 B-15～B-18 とを含有する 5 種の混合樹脂液（硬化性樹脂 B-19、硬化性樹脂 B-20、硬化性樹脂 B-21、硬化性樹脂 B-22、硬化性樹脂 B-23）を合成した。

表 9

合成例		1 9	2 0	2 1	2 2	2 3
硬化性樹脂		B - 1 9	B - 2 0	B - 2 1	B - 2 2	B - 2 3
反 応 溶 媒 樹 脂	硬化性樹脂 B - 1 5	1000	1000			
	硬化性樹脂 B - 1 6			1000		
	硬化性樹脂 B - 1 7				1000	
	硬化性樹脂 B - 1 8					1000
モ ノ マ ー 混 合 溶 液	n-ブチルア クリレート	480	495	480	400	400
	反応物 3-A	20				
	反応物 3-B		5			
	反応物 3-C			20		
	反応物 3-D				100	
	反応物 3-E					100
	ラウリルメ ルカプタン	10	10	10	10	10
	A I B N	5	5	5	5	5

(実施例 4 5 ～ 5 3 及び比較例 8、9)

- 表 1 0 に示す配合割合 (重量部) に従って、硬化性樹脂 B-1 5 ～ B-2 3 をプラネタリーミキサーに投入し、減圧下にて 1 0 0℃で 1 時間加熱脱水しながら混練し、室温まで冷却した後、末端封鎖ポリエチレン
- 5 グリコール (商品名: ハイソルブ MTM、東邦化学工業社製) 2 重量部に溶解した表 1 0 に示す硬化触媒を添加し、減圧下にて 3 0 分間混練して 1 1 種の硬化性樹脂組成物を得た。

〈硬化性試験〉

- 実施例 4 5 ～ 5 3 及び比較例 8、9 の各硬化性樹脂組成物を速やかに
- 10 密栓容器に充填して密封し、2 3℃に 2 週間以上放置した後、容器から取り出して、実施例 1 と同様に 2 3℃、相対湿度 5 0 % における皮張り時間を測定した。結果を表 1 0 及び表 1 1 に示す。

- 表 1 0 及び表 1 1 の結果から分かるように、極性要素としてウレタン結合、チオウレタン結合あるいは含窒素原子団を有する硬化性樹脂を用
- 15 いた実施例 4 5 ～ 5 3 及び比較例 8 及び 9 においても、本発明のルイス酸錯体を硬化触媒として用いた硬化性樹脂組成物は、有機錫化合物を用いた硬化性樹脂組成物に比べて、皮張り時間が格段に短い。

表 1 0

	実施例			
	4 5	4 6	4 7	4 8
硬化性樹脂 B - 1 5	100.0			
硬化性樹脂 B - 1 6		100.0		
硬化性樹脂 B - 1 7			100.0	
硬化性樹脂 B - 1 8				100.0
ハイソルブMTM (* 2 8)	2.0	2.0	2.0	2.0
三フッ化ホウ素ピペリジン錯 体	0.1	0.1	0.1	
三フッ化ホウ素モノエチルア ミン錯体				0.1
皮張り時間	1 ‘ 3 0 “	1 ‘ 1 0 “	2 ‘ 1 0 “	4 ‘ 1 0 “

- * 2 8 商品名 ; 東邦化学工業社製、末端封鎖ポリエチレングリコール

表 1 1

	実施例					比較例	
	4 9	5 0	5 1	5 2	5 3	8	9
硬化性樹脂 B- 1 9	100.0					100.0	100.0
硬化性樹脂 B- 2 0		100.0					
硬化性樹脂 B- 2 1			100.0				
硬化性樹脂 B- 2 2				100.0			
硬化性樹脂 B- 2 3					100.0		
ハイソルブMT M	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
三フッ化ホウ素 ピペリジン錯体	0.1	0.1	0.1				
三フッ化ホウ素 モノエチルアミ ン錯体				0.1	0.1		
ネオスタン U-700 (* 2 9)						2.0	
ネオスタン U-220 (* 3 0)							2.0
皮張り時間	3' 20"	2' 50"	2' 20"	4' 20"	5' 00"	15' 30"	17' 10"

* 2 9 商品名、日東化成社製、ジブチル錫塩と正珪酸エチルとの反応生成物

* 3 0 商品名、日東化成社製のジブチル錫ジアセチルアセトナート

(実施例 5 4 及び比較例 1 0)

硬化性樹脂 B-19 と充填剤（ジメチルシロキサンで疎水化処理した富士シリシア化学社製のシリカエアロゲル、商品名：サイロフォービック 200）とを、表 1 2 に示す割合（重量部）でプラネタリーミキサー
5 に投入し、減圧下にて 100℃ で 1 時間加熱脱水しながら混練し、室温まで冷却した後、シランカップリング剤（信越化学工業社製、商品名：KBM-903）2 重量部、及び、イソパラフィン（商品名：シェルゾール TK、シェルケミカルズジャパン社製）2 重量部に溶解した表 1 2 の硬化触媒を表 1 2 に示す割合（重量部）で添加し、減圧下にて 30 分
10 間混練して、2 種の湿気硬化型接着剤組成物を得た。

上記の湿気硬化型接着剤組成物を、各々、密閉型の充填装置を用いて、容量 250 ml のアルミラミネートチューブに充填し、23℃にて2週間以上放置した後、チューブから取り出し、23℃、相対湿度 50% における皮張り時間及び接着強さを測定した。尚、皮張り時間は、保存安
15 定性を試験するためにアルミラミネートチューブを 50℃ の雰囲気中で一ヵ月保存した後についても測定した。接着強さは下記の方法により測定した。結果を表 1 2 に示す。

〈接着強さ〉

アサダ材（25 mm × 100 mm）の表面（25 mm × 25 mm）に、
20 湿気硬化型接着剤組成物 0.2 g を均一に塗布し、ただちにアサダ材、ステンレス板又はアクリル板（いずれも 25 mm × 25 mm）と貼り合わせ、23℃、相対湿度 50～60% にて 7 日間養生した後、J I S K 6850 に準拠して、引張りせん断接着強さ（N/mm²）を測定した。

表 1 2

		実施例 5 4	比較例 1 0
硬化性樹脂 B-19		100.0	100.0
サイロフォービック 200		10.0	10.0
KBM-903		2.0	2.0
シェルゾール TK		2.0	2.0
三フッ化ホウ素モノエチルアミン 錯体		0.1	
ネオスタン U-220			2.0
皮張り時間	室温放置後	1' 10"	10' 00"
	貯蔵安定性試験後	1' 05"	15' 00"
引張りせん断接着 強さ (N/mm ²)	アサダ/ アサダ	2.63	2.93
	アサダ/ ステンレス	2.85	2.53
	アサダ/ アクリル	2.34	2.43

表 1 2 から分かるように、三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体を用いた実施例 5 4 の湿気硬化型接着剤組成物は、有機錫化合物を用いた比較例 1 0 の湿気硬化型接着剤組成物に比べて、皮張り時間が格段に短い。また、接着強さについては、実施例 5 4 の湿気硬化型接着剤組成物は、

比較例 10 と同様の十分な接着強さを発現することが分かる。更に、50℃で1ヶ月放置した後も硬化性及び速硬化性を保持している。

(合成例 24)

反応容器に、N-β (アミノエチル) -γ-アミノプロピルトリメトキシシラン (商品名: KBM603、信越化学工業社製) 222.4 g
5 及びアクリル酸メチル 172.2 g を入れ、窒素雰囲気中にて攪拌混合しながら80℃で10時間反応させ、反応物 SE-24 を得た。

別の反応容器に、ポリオキシプロピレンポリオール (商品名: PML4010、旭硝子ウレタン社製、数平均分子量 10,000) 900 g、
10 ポリオキシエチレン含有ポリオキシプロピレンポリオール (商品名: PR5007、旭電化工業社製) 100 g 及びイソホロンジイソシアネート (商品名: デスモジュール I、住化バイエルウレタン社製) 50 g を入れ、窒素雰囲気中にて攪拌混合しながら90℃で8時間反応させることで、分子内にイソシアネート基を有するポリオキシアルキレン樹脂で
15 ある硬化性樹脂 PB-24 を得た。これに、反応物 SE-24 110 g を添加し、窒素雰囲気中にて攪拌混合しながら90℃で2時間反応させて、分子内にウレタン結合、置換尿素結合及び含珪素特性基を有するポリオキシアルキレン樹脂である室温で液状の硬化性樹脂 B-24 を得た。

20 (合成例 25)

反応容器に、N-β (アミノエチル) -γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン (商品名: KBM602、信越化学工業社製) 206.4 g 及びアクリル酸メチル 172.2 g を入れ、窒素雰囲気中にて攪拌

混合しながら 80℃で 10 時間反応させることで、反応物 SE-25 を得た。

別の反応容器に、ポリオキシプロピレンポリオール（商品名：PML 4010、旭硝子ウレタン社製、数平均分子量 10,000）900 g、
5 ポリオキシエチレン含有ポリオキシプロピレンポリオール（商品名：PR 5007、旭電化工業社製）100 g 及びイソホロンジイソシアネート（商品名：デスモジュール I、住化バイエルウレタン社製）50 g を入れ、窒素雰囲気中にて攪拌混合しながら 90℃で 8 時間反応させることで、分子内にイソシアネート基を有するポリオキシアルキレン樹脂で
10 ある硬化性樹脂 PB-25 を得た。その後、反応物 SE-25 を 104 g 添加し、窒素雰囲気中にて攪拌混合しながら 90℃で 2 時間反応させることで、分子内にウレタン結合、置換尿素結合及び含珪素特性基を有するポリオキシアルキレン樹脂である室温で液状の硬化性樹脂 B-25 を得た。

15 （第 2 級アミノ基を有する加水分解性アルコキシシラン化合物の合成）

反応容器にエチルアクリレート 100.1 g 及び γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン（商品名：KBM902、信越化学工業社製）
163.3 g を入れ、窒素雰囲気中で攪拌しながら 23℃で 7 日間反応
20 させて反応物 4-A を得た。同様に、反応容器にエチルアクリレート 200.2 g 及び N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM603、信越化学工業社製）222.4 g を入れ、窒素雰囲気中で攪拌しながら 23℃で 7 日間反応させて反応物 4-B を得た。

(第2級アミノ基を有する加水分解性シリル基含有重合性ビニルモノマーの合成)

反応容器にエチルアクリレート100.1g及びアリルアミン57.1gを入れ、窒素雰囲気中で攪拌しながら50℃で7日間反応させて反応物5-Aを得た。

(イソシアネート基と置換尿素結合、チオウレタン結合又はウレタン結合を有する化合物の合成)

表13に示す化合物又は合成例2で得られた反応物5-A、及び、トリレンジイソシアネート(商品名:スミジュールT-80、住化バイエルウレタン社製)を表13に示す割合(重量部)で配合して窒素雰囲気中で攪拌しながら40℃で7日間反応させて反応物6-A、反応物6-B、反応物6-C及び反応物6-Dを得た。

表13

	反応物 6-A	反応物 6-B	反応物 6-C	反応物 6-D
アリルアルコール	58.1			
オイゲノール		164.2		
アリルメルカプタン			74.1	
反応物5-A				157.2
スミジュールT-80	174.2	174.2	174.2	174.2

15 (イソシアネート基と置換尿素結合、チオウレタン結合若しくはウレ

タン結合を有する化合物の合成)

- 表 1 4 に示す化合物及び反応物 4 - A 又は 4 - B を表 1 4 に示す割合 (重量部) で配合して窒素雰囲気中で攪拌しながら 5 0 °C で 7 日間反応させて反応物 7 - A、反応物 7 - B、反応物 7 - C、反応物 7 - D 及び
- 5 反応物 7 - E を得た。同様にして、表 1 4 に示す化合物及び反応物 4 - A、4 - B、反応物 6 - A、6 - B、6 - C 又は 6 - D を表 1 4 に示す割合 (重量部) で配合して窒素雰囲気中で攪拌しながら 4 0 °C で 1 日間反応させて、反応物 7 - E、反応物 7 - F、反応物 7 - G、反応物 7 - H、反応物 7 - I 及び反応物 7 - J を得た。

表 14

	反応物 7-A	反応物 7-B	反応物 7-C	反応物 7-D	反応物 7-E
ネオペンチルグリコールジアクリレート	212.0				
1, 6-ヘキサジジオールジアクリレート		220.3			
ライトエステルG-201P (*31)			214		
ライトアクリレートTMP-A (*32)				296	
m-TMI (*33)					201.3
反応物 4-A	263.4	263.4			263.4
反応物 4-B			422.6	845.2	
	反応物 7-F	反応物 7-G	反応物 7-H	反応物 7-I	反応物 7-J
カレンズMOI (*34)	155.1				
反応物 6-A		232.3			
反応物 6-B			338.4		
反応物 6-C				248.3	
反応物 6-D					331.4
反応物 4-A		263.4			263.4
反応物 4-B			422.6	422.6	
KBM903 (*35)	221.4				

*31 商品名、共栄社化学社製の2-ヒドロキシ-3-アクリロキシプロピルメタクリレート

*32 商品名、共栄社化学社製のトリメチロールプロパンアクリレート

*33 商品名、日本サイテックインダストリー社製のm-イソプロポニル- α 、 α' -ジメチルベンジルイソシア

ネート

*34 商品名、昭和電工社製の2-イソシアネートエチルメタクリレート

*35 商品名：信越化学工業社製、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン

(分子内に含珪素特性基とヒドロキシル基を有する重合性ビニルモノマーの合成)

反応容器にアリルグリシジルエーテル 114 g、メルカプトシラン化合物（商品名；KBM803、信越化学工業） 196 g 及びトリエチルアミン 1 g を入れ、窒素雰囲気中で攪拌しながら 50℃ で 7 日間反応させて反応物 8-A を得た。

(合成例 26～39)

合成例 24 又は 25 で得られた硬化性樹脂 B-24 又は B-25 を反応溶媒とし、表 15 及び表 16 に示される配合割合（重量部）で、表 15 及び表 16 に示される化合物、反応物 7-A～7-J、反応物 8-A、ラウリルメルカプタン及び AIBN、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM503、信越化学工業社製）を含む混合溶液を 5 時間掛けて反応溶媒に滴下し、100℃ で 2 時間反応させて室温で液状の硬化性樹脂 B-26～B-39 を合成した。

15

表 15

		合成例						
		26	27	28	29	30	31	32
反応溶媒	硬化性樹脂B-24	100	100	100	100	100	100	100
モノマー混合液	n-ブチルアクリレート	48	48	48	48	48	48	48
	反応物7-A	2						
	反応物7-B		2					
	反応物7-C			2				
	反応物7-D				2			
	反応物7-E					2		
	反応物7-F						2	
	反応物7-G							2
	反応物7-H							
	反応物7-I							
	反応物7-J							
	反応物5-A							
	KBM503							
	ラウリルメルカプタン	1	1	1	1	1	1	1
	AIBN	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

表 1 6

		合成例						
		33	34	35	36	37	38	39
反応溶媒	硬化性樹脂B-24	100	100	100	50	100	100	
	硬化性樹脂B-25							100
モノマー混合液	n-ブチルアクリレート	48	48	48	40	48	48	48
	反応物7-A							
	反応物7-B							
	反応物7-C							
	反応物7-D				10			
	反応物7-E							
	反応物7-F							
	反応物7-G							
	反応物7-H	2						
	反応物7-I		2					
	反応物7-J			2				
	反応物5-A						2	
	KBM503					2		2
	ラウリルメルカプタン	1	1	1	1	1	1	1
	AIBN	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

(実施例 55～70)

- 5 合成例 24～39 で得られた硬化性樹脂 B-24～B-39 のそれぞれ 100 g を、メタクリル酸樹脂粉体（商品名：MR-10G、綜研化学社製）40 g と共にプラネタリーミキサーに入れて、減圧下、100℃ で加熱脱水混練した後、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM903、信越化学工業社製）0.5 g 及びBF₃のピペリジン錯体 0.2 g を添加し、混練して硬化性樹脂組成物を得た。これらの硬化性樹脂組成物を密栓容器に充填して密封し、23℃で2週間以上放置した後、容器から取り出して、温度23℃、相対湿度50～60%で硬化させ、皮張り時間を測定した。結果を表17に示す。
- 10

又、被着材としてステンレス（SUS304 2B、寸法：25mm×100mm）を用意し、上記の湿気硬化型接着剤組成物0.2gを均一に塗布して貼り合わせ、23℃、相対湿度50～60%にて7日間養生した後、JIS K 6850に準拠して、引張りせん断接着強さ（N/mm²）を測定した。

（比較例11及び12）

硬化性樹脂B-24及びB-25のそれぞれ100gを、メタクリル酸樹脂粉体（商品名：MR-10G、綜研化学社製）40gと共にブラネタリーミキサーに入れて、減圧下、100℃で加熱脱水混練した後、
10 γ-アミノプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM903、信越化学工業社製）0.5g、ジアルキル錫ビス（トリエトキシシリケート）（商品名：ネオスタンU-303、日東化成社製）0.2gを添加し、混練して硬化性樹脂組成物を得た。これらの硬化性樹脂組成物を密栓容器に充填して密封し、23℃で2週間以上放置した後、容器から取り出
15 して、温度23℃、相対湿度50～60%で硬化させ、皮張り時間を測定した。結果を表17に示す。

又、被着材としてステンレス（SUS304 2B、寸法：25mm×100mm）を用意し、上記硬化性樹脂組成物0.2gを均一に塗布して貼り合わせ、23℃、相対湿度50～60%にて7日間養生した後、
20 JIS K 6850に準拠して、引張りせん断接着強さ（N/mm²）を測定した。

表 1 7

	硬化性樹脂	皮張り時間 (分)	引張剪断接着強さ (N/mm ²)
実施例 5 5	B-2 4	2 ~ 3	2. 5 1
実施例 5 6	B-2 5	2 0 ~ 3 0	2. 2 9
実施例 5 7	B-2 6	3 ~ 5	2. 4 5
実施例 5 8	B-2 7	3 ~ 5	2. 3 3
実施例 5 9	B-2 8	3 ~ 5	2. 3 7
実施例 6 0	B-2 9	3 ~ 5	2. 3 1
実施例 6 1	B-3 0	2 ~ 4	2. 4 0
実施例 6 2	B-3 1	2 ~ 4	2. 4 2
実施例 6 3	B-3 2	2 ~ 4	2. 3 9
実施例 6 4	B-3 3	2 ~ 4	2. 3 1
実施例 6 5	B-3 4	2 ~ 4	2. 3 3
実施例 6 6	B-3 5	2 ~ 4	2. 4 4
実施例 6 7	B-3 6	2 ~ 4	2. 5 2
実施例 6 8	B-3 7	1 0 ~ 1 5	2. 3 4
実施例 6 9	B-3 8	8 ~ 1 3	2. 4 9
実施例 7 0	B-3 9	4 0 ~ 6 0	2. 5 6
比較例 1 1	B-2 4	2 5 ~ 3 5	2. 4 9
比較例 1 2	B-2 5	1 2 0 以上	2. 3 1

表 1 7 における実施例 5 5、5 6 と比較例 1 1、1 2 の比較から、含

珪素特性基及び極性要素を有する硬化性樹脂 B-24, B-25 に対する硬化触媒として三フッ化ホウ素ピペリジン錯体を用いると、ジアルキル錫系化合物を用いた場合と比べて非常に硬化が速いことが分かる。三フッ化ホウ素ピペリジン錯体による硬化速度の向上は、含珪素特性基が

5 2官能性（硬化性樹脂 B-25）でも3官能性（硬化性樹脂 B-24）でも見られ、実施例 55～36 からも解るように、極性要素としてウレタン結合、置換尿素結合、第2級アミノ基が分子内にあることによって特に効果が増大する。その理由は、硬化性樹脂に極性要素があると、 BF_3 のピペリジン錯体が極性要素の近傍に呼び込まれて作用しやすくなり、硬化速度が速くなるものと考えられる。

10

（実施例 71、比較例 13）

硬化性樹脂 B-24 を 100 重量部及び炭酸カルシウム（商品名：白艶華 CCR、白石工業社製）50 重量部を減圧下において 100℃ で加熱脱水した後、室温まで冷却し、エポキシ樹脂硬化剤（商品名：アンカ

15 ミン K-54、エアプロダクト社製）5 重量部及びγ-アミノプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM903、信越化学工業社製）3 重量部、三フッ化ホウ素ピペリジン錯体 0.1 重量部（実施例 71）又は有機錫化合物（商品名：スタン No. 918）1.5 重量部（比較例 13）を加えて、減圧下にて 30 分間混練して A 剤を調製した。一方、ビ

20 スフェノール A 型エポキシ樹脂（商品名：エピコート 828、ジャパンエポキシレジン社製、）50 重量部及び炭酸カルシウム（商品名：白艶華 CCR）40 重量部を混練して B 剤を調製した。上記 A 剤及び B 剤を、密閉型の充填装置を用いて、容量 250 ml のアルミラミネートチューブに充填し、23℃ にて 2 週間以上放置した後、A 剤と B 剤とを 2 : 1

の割合（重量比）で混合して２種の硬化性樹脂組成物を得た。この硬化性樹脂組成物の皮張り時間を実施例５５～７０と同様にして測定した。それらの結果を表１８に示す。

（実施例７２、比較例１４）

- ５ 硬化性樹脂Ｂ－２４を１００重量部、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（商品名：エピコート８２８、ジャパンエポキシレジン社製、）５０重量部及び炭酸カルシウム（商品名：白艶華ＣＣＲ、白石工業社製）４０重量部を、減圧下にて１００℃で加熱脱水した後、室温まで冷却し、ケチミン化合物（商品名：バーサミン１５Ｎ、コグニスジャパン社製）１
- １０ ５重量部、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：ＫＢＭ４０３、信越化学工業社製）３重量部、三フッ化ホウ素ピペリジン錯体０．１重量部（実施例７２）又は有機錫化合物（商品名：スタンＮｏ．９１８）１．５重量部（比較例１４）を加えて減圧下にて３０分間混練して、２種の硬化性樹脂組成物主剤を得た。硬化性樹脂組成物を、
- １５ 密閉型の充填装置を用いて容量２５０ｍｌのアルミラミネートチューブに充填し、２３℃にて２週間以上放置した後、実施例５５～７０と同様にして皮張り時間を測定した。結果を表１８に示す。

（実施例７３、比較例１５）

- １００重量部の硬化性樹脂Ｂ－３１を、減圧下、１００℃で加熱脱水
- ２０ した後、室温まで冷却し、エポキシ樹脂硬化剤（商品名：アンカミンＫ－５４）５重量部、三フッ化ホウ素ピペリジン錯体０．１重量部（実施例７３）又は有機錫化合物（商品名：スタンＮｏ．９１８）１．５重量部（比較例１５）を加えて減圧下にて３０分間混練し、Ａ剤を調製した。上記Ａ剤及びビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（商品名：エピコート８

28) を、各々、密閉型の充填装置を用いて容量 250 ml のアルミラミネートチューブに充填し、23℃にて2週間以上放置した後、上記A剤とビスフェノールA型エポキシ樹脂とを2:1の割合(重量比)で混合して2種の硬化性樹脂組成物を得た。硬化性樹脂組成物の皮張り時間を実施例55~70と同様にして測定した。結果を表18に示す。

(実施例74、比較例16)

硬化性樹脂B-31を100重量部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(商品名:エピコート828)50重量部及び炭酸カルシウム(商品名:白艶華CCR)40重量部を減圧下にて100℃で加熱脱水した後、室温まで冷却し、ケチミン化合物(商品名:バーサミン15N、コグニスジャパン社製)15重量部、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(商品名:KBM403、信越化学工業社製)3重量部、三フッ化ホウ素ピペリジン錯体0.1重量部(実施例74)又は有機錫化合物(商品名:スタンNo.918)1.5重量部(比較例16)を加えて減圧下にて30分間混練し、2種の硬化性樹脂組成物を得た。各硬化性樹脂組成物を密閉型の充填装置を用いて容量250 ml のアルミラミネートチューブに充填し、23℃にて2週間以上放置した後、実施例55~70と同様にして皮張り時間を測定した。結果を表18に示す。

表 18

	実 施 例				比 較 例			
	71	72	73	74	13	14	15	16
皮張り時間 (分)	10	12	11	13	13	15	13	15

20 表18の結果から明らかなように、合成例24で得られた硬化性樹脂

B-24を用いて調製した硬化性樹脂組成物（実施例71及び72）及び合成例31で得られた硬化性樹脂B-31を用いて調製した硬化性樹脂組成物（実施例73及び74）の皮張り時間は、通常量の有機錫化合物（スタンNo. 918）を硬化触媒として用いた比較例13～16で
5 調製した硬化性樹脂組成物の皮張り時間と比べて大きな違いがなく、より少量の三フッ化ホウ素ピペリジン錯体で、より多量の有機錫化合物と同等の硬化触媒作用を発揮する。その理由は、有機錫化合物よりもBF₃のピペリジン錯体の方が樹脂の分子主鎖にある極性要素の近傍に位置することによって作用しやすくなり、硬化性樹脂の硬化速度が速くなる
10 ものと考えられる。

＜分子内に含珪素特性基及びヒドロキシル基を有する硬化性樹脂における有効性＞

（合成例40）

反応容器に、1, 5-ジメルカプト-3-チアペンタン（商品名：D
15 MDS、丸善化学社製）100g、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：TSL8350、GE東芝シリコーン社製）80g及び2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール1.0gを入れ、窒素雰囲気中、50℃で7日間反応させた後、減圧下で未反応の諸成分を留去し、反応物PB-40を合成した。

20 反応容器に、両末端がアリル基のポリオキシアルキレン（商品名：SDX-1690、旭電化工業社製、数平均分子量3,000）100gと反応物PB-40を25g入れ、窒素雰囲気中、90℃まで昇温して温度を保持し、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）1g及びトルエン5gの混合溶液を2時間掛けて滴下した。更に、同温度

で1時間反応させて室温で液状の硬化性樹脂B-40を製造した。

(合成例41)

反応容器に、1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジオキサオクタン (商品名: DMDO、丸善化学社製、) 100 g、 γ -グリシドキシプロピル
5 トリメトキシシラン (商品名: TSL 8350、GE東芝シリコン社製、) 80 g 及び2, 4, 6-トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール 1.0 g を入れ、窒素雰囲気中、40℃で10日間反応させた後、減圧下で未反応の諸成分を留去し、反応物PB-41を合成した。

反応容器に、両末端がアリル基のポリオキシアルキレン (商品名: S
10 DX-1690) 100 g 及び反応物PB-41を26 g 入れ、窒素雰囲気中、90℃まで昇温して温度を保持し、AIBN 5 g 及びトルエン 20 g の混合溶液を2時間掛けて滴下した。更に、同温度で1時間反応させて室温で液状の硬化性樹脂B-41を製造した。

(合成例42)

15 反応容器に両末端がアリル基のポリオキシアルキレン (商品名: S DX-1690) 100 g 及び1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジオキサオクタン (商品名: DMDO) 11 g を入れ、窒素雰囲気中、90℃まで昇温して温度を保持し、AIBN 1 g とトルエン 5 g との混合溶液を2時間掛けて滴下した。更に、同温度で1時間反応させて反応物PB-
20 42を合成した。

上記反応物PB-42を70℃に冷却した後、 γ -グリシドキシプロピルメチルトリメトキシシラン (商品名: TSL 8350、GE東芝シリコン社製) 18.9 g 及び2, 4, 6-トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール 0.2 g を添加し、窒素雰囲気中、70℃で10時間

反応させて室温で液状の硬化性樹脂 B-42 を製造した。

(合成例 43)

反応容器にポリオレフィンポリオール（商品名：ポリテール HA、三菱化学社製）500 g を入れ、このポリオレフィンポリオール 1 モル中のヒドロキシル基の数に対してナトリウム原子が 1.05 倍モルになるように 28 重量% ナトリウムメトキシド/メタノール溶液を添加し、120℃で30分間攪拌した。次いで、減圧下で脱メタノール反応を行った後、アリルクロリド 36 g を添加して 1 時間反応させた。減圧下で未反応の諸成分を留去し、副生した無機物等を除去、精製して末端アリル化炭化水素重合体 PB-43 を得た。

反応容器に、末端アリル化炭化水素系重合体 PB-43 を 100 g、メルカプトシラン化合物（商品名：KBM803、信越化学工業）を 16 g 入れ、窒素雰囲気中、90℃まで昇温して温度を保持し、AIBN 1 g 及びトルエン 5 g の混合溶液を 2 時間掛けて滴下した。更に、同温度で 1 時間反応させて室温で液状の硬化性樹脂 B-43 を製造した。

(合成例 44)

反応容器に、1,2-エタンジチオール 100 g、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：TSL8350、GE 東芝シリコン社製）248 g 及びトリエチルアミン 1.0 g を入れ、窒素雰囲気中、50℃で7日間反応させた後、100℃で未反応の 1,2-エタンジチオールを減圧留去し、反応物 PB-44 を得た。

反応容器に、両末端がアリル基のポリオキシアルキレン（商品名：SDX-1690）100 g 及び反応物 PB-44 を 14 g 入れ、窒素雰囲気中、90℃まで昇温し、温度を保持して、AIBN 1 g とトルエン

5 g との混合溶液を 2 時間掛けて滴下した。更に、同温度で 1 時間反応させて室温で液状の硬化性樹脂 B-44 を製造した。

(実施例 75～89)

合成例 40～44 で得られた硬化性樹脂 B-40～B-44 のそれぞれ 100 g を、メタクリル酸樹脂粉体（商品名：MR-10G、綜研化学社製）40 g と共にプラネタリーミキサーに入れて、減圧下、100℃で混練して加熱脱水した後、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM903、信越化学工業社製）0.5 g、BF₃ のピペリジン錯体 0.2 g を添加し、混練して硬化性樹脂組成物を得た。これらの硬化性樹脂組成物を密栓容器に充填して密封し、23℃で 2 週間以上放置した後、容器から取り出して、温度 23℃、相対湿度 50～60% で硬化させ、皮張り時間を測定した。結果を表 19 に示す。

(比較例 16)

硬化性樹脂 B-40 を 100 g、メタクリル酸樹脂粉体（商品名：MR-10G、綜研化学社製）40 g を共にプラネタリーミキサーに入れて、減圧下、100℃で混練して加熱脱水した後、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM903、信越化学工業社製）0.5 g、ジアルキル錫ビス（トリエトキシシリケート）（商品名：ネオスタン U-303、日東化成社製）0.2 g を添加し、混練して硬化性樹脂組成物を得た。この硬化性樹脂組成物を充填した密栓容器を密封して 23℃で 2 週間以上放置した後、容器から取り出して、温度 23℃、相対湿度 50～60% で硬化させ、皮張り時間を測定した。結果を表 19 に示す。

表 1 9

	硬化性樹脂	皮張り時間 (分)
実施例 7 5	B - 4 0	2 ~ 4
実施例 7 6	B - 4 1	2 ~ 4
実施例 7 7	B - 4 2	3 ~ 5
実施例 7 8	B - 4 3	4 ~ 6
実施例 7 9	B - 4 4	2 ~ 4
比較例 1 6	B - 4 0	2 5 ~ 3 5

表 1 9 から明らかなように、各実施例で得られた硬化性樹脂組成物の硬化性樹脂にはヒドロキシル基があり、 BF_3 のピペリジン錯体がこの極性基の近傍に引きつけられるために、通常用いられる錫系触媒と比較して大幅に硬化速度が速くなったものと考えられる。

＜分子内に含珪素特性基、及び、スルフィド結合又はチオウレタン結合を有する硬化性樹脂の有効性＞

(合成例 4 5)

10 窒素雰囲気中で、反応容器にイソホロンジイソシアネート (IPDI) 222 g を投入し、攪拌しながら、N-エチルーアミノイソブチルトリメトキシシラン (商品名: A-link 15、日本ユニカー社製) 222 g を滴下した。滴下終了後、80℃で2時間反応させて反応物 PB-45-A を得た。

15 別の反応容器に、1,5-ジメルカプト-3-チアペンタン (商品名: DMD S、丸善化学社製) 77 g を投入し、窒素雰囲気中、90℃まで昇温して温度を保持した。その後、攪拌しながら、上述で得た反応物 P

B-45-Aを222 g滴下し、90℃で10時間反応させ、反応物P
B-45-Bを得た。

又、別の反応容器に、両末端がアリル基のポリオキシアルキレン（商
品名：SDX-1690、旭電化工業社製、数平均分子量3,000）

- 5 200 g及びPB-45-Bを68 g入れ、窒素雰囲気中で90℃まで
昇温した。この中に、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル（AIB
N）2 gとトルエン10 gとの混合溶液を3時間掛けて滴下した。更に、
同温度で1時間反応させて室温で液状の硬化性樹脂B-45を製造した。

（合成例46）

- 10 窒素雰囲気中、エチルアクリレート98 g及びγ-アミノプロピルト
リメトキシシラン（商品名：KBM903、信越化学工業社製）179
gを反応容器中で混合しながら23℃で7日間反応させて反応物PB-
46-Aを合成した。

- 15 窒素雰囲気中、別の反応容器に2,4-トリレンジイソシアネート（T
DI）80 gを投入し、攪拌しながら、上述で得た反応物PB-46-
Aを138 g滴下した。滴下終了後、80℃で2時間反応させて反応物
PB-46-Bを得た。

- 更に、窒素雰囲気中で、別の反応容器に、1,5-ジメルカプト-3
-チアペンタン（商品名：DMDS、丸善化学社製）77 gを投入し、
20 90℃まで昇温して温度を保持し、攪拌しながら、上述で得た反応物P
B-46-Bを110 g滴下して、90℃で10時間反応させ、反応物
PB-46-Cを得た。

又、別の反応容器に両末端がアリル基のポリオキシアルキレン（商品
名：SDX-1690、旭電化工業社製、数平均分子量3,000）2

00 g 及び上述で得た反応物 PB-46-C を 55 g 入れ、窒素雰囲気中、90℃まで昇温して温度を保持し、AIBN 2 g とトルエン 10 g との混合溶液を 3 時間掛けて滴下した。更に、同温度で 1 時間反応させて室温で液状の硬化性樹脂 B-46 を製造した。

5 (合成例 47)

窒素雰囲気中、エチルアクリレート 200.0 g、及び、N-β（アミノエチル）-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン（商品名：KB M603、信越化学工業社製）220.0 g を反応容器中で混合しながら 23℃で 7 日間反応させて反応物 PB-47-A を合成した。

- 10 別の反応容器に、窒素雰囲気中、TDI を 80.0 g 投入し、攪拌しながら、上述で得た反応物 PB-47-A を 210.0 g 滴下した。滴下終了後、80℃で 2 時間反応させて反応物 PB-47-B を得た。

- 更に、別の反応容器に 1,5-ジメルカプト-3-チアペンタン（商品名：DMD S、丸善化学社製）77 g を投入し、窒素雰囲気中で 90℃
- 15 まです昇温して温度を保持し、攪拌しながら、上述で得た反応物 PB-47-B を 290.0 g 滴下して、90℃で 10 時間反応させ、反応物 PB-47-C を得た。

- また、別の反応容器に、ポリオキシアルキレン（商品名：SDX-1690、旭電化工業社製、数平均分子量 3,000）200 g 及び上述
- 20 の反応物 PB-47-C を 77.0 g 入れ、窒素雰囲気中で 90℃まで昇温し、温度を保持して、AIBN 2 g とトルエン 10 g との混合溶液を 3 時間掛けて滴下した。更に、同温度で 1 時間反応させて室温で液状の硬化性樹脂 B-47 を製造した。

(合成例 48)

反応容器に、マレイン酸ジメチル 72.0 g、フェニルマレイミド 86.5 g、及び、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM903、信越化学工業社製）179 g を入れ、窒素雰囲気中で混合しながら 23℃ で 7 日間反応させて反応物 PB-48-A を合成した。

- 5 別の反応容器に、窒素雰囲気中で TDI を 87 g 投入し、攪拌しながら上述の反応物 PB-48-A を 169 g 滴下した。滴下終了後、80℃ で 2 時間反応させて反応物 PB-48-B を得た。

- 更に、別の反応容器に 1, 5-ジメルカプト-3-チアペンタン（商品名：DMD S、丸善化学社製）36 g を投入し、窒素雰囲気中、90℃
10 まで昇温して温度を保持し、攪拌しながら、上述の反応物 PB-48-B を 128 g 滴下して 90℃ で 10 時間反応させ、反応物 PB-48-C を得た。

- 又、別の反応容器にポリオキシアルキレン（商品名：SDX-1690、旭電化工業社製、数平均分子量 3,000）200 g 及び上述の反
15 応物 PB-48-C を 68 g 入れ、窒素雰囲気中、90℃ まで昇温して温度を保持し、AIBN 2 g とトルエン 10 g との混合溶液を 3 時間掛けて滴下した。更に、同温度で 1 時間反応させて室温で液状の硬化性樹脂 B-48 を製造した。

（合成例 49）

- 20 反応容器に、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM5103、信越化学工業社製）117 g、及び、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM903、信越化学工業社製）89.5 g を入れ、窒素雰囲気中で混合しながら 23℃ で 7 日間反応させて反応物 PB-49-A を合成した。

別の反応容器に、窒素雰囲気中でTDIを87 g投入し、攪拌しながら上述の反応物PB-49-Aを207 g滴下した。滴下終了後、80℃で2時間反応させて反応物PB-49-Bを得た。

更に、別の反応容器に1, 5-ジメルカプト-3-チアペンタン（商品名：DMDS、丸善化学社製）36 gを投入し、窒素雰囲気中で90℃まで昇温して温度を保持し、攪拌しながら上述の反応物PB-49-Bを137 g滴下して90℃で10時間反応させ、反応物PB-49-Cを得た。

又、別の反応容器にポリオキシアルキレン（商品名：SDX-1690、旭電化工業社製、数平均分子量3,000）200 g及び上述の反応物PB-49-Cを85 g入れ、窒素雰囲気中で90℃まで昇温し手温度を保持し、AIBN 2 gとトルエン10 gとの混合溶液を3時間掛けて滴下した。更に、同温度で1時間反応させて室温で液状の硬化性樹脂B-49を製造した。

15 (合成例50)

反応容器に、窒素雰囲気中で、2-アミノエタンチオール77 gを投入し、攪拌しながらメチルアクリレート86 g滴下した。滴下終了後、40℃で48時間反応させた。更に、その中にγ-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン（商品名：Y-5187、日本ユニカー製）2003 gを加えて窒素雰囲気中で混合しながら23℃で7日間反応させて反応物PB-50を合成した。

別の反応容器に、窒素雰囲気中、両末端がアシル基のポリオキシアルキレン（数平均分子量8,000）300 g及び上述の反応物PB-50を25 g入れ、90℃まで昇温して温度を保持し、AIBN 2 gとト

ルエン 10 g との混合溶液を 3 時間掛けて滴下した。更に、同温度で 1 時間反応させて室温で液状の硬化性樹脂 B-50 を製造した。

(合成例 51)

5 窒素雰囲気中で、反応容器に 1, 5-ジメルカプト-3-チアペンタ
ン (商品名: DMD S、丸善化学社製) 154 g を投入し、攪拌しながら
γ-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン (商品名: Y-51
87、日本ユニカー製) 100 g を滴下し混合した。更に、50℃で 1
0 日間反応させた後、120℃で未反応の DMD S を減圧留去して反応
物 PB-51 を得た。

10 別の反応容器に、窒素雰囲気中で、両末端がアシル基のポリオキシア
ルキレン (数平均分子量 8, 000) 300 g 及び上述の反応物 PB-
51 を 25 g 入れて 90℃まで昇温し、温度を保持し、AIBN 2 g と
トルエン 10 g との混合溶液を 3 時間掛けて滴下した。更に、同温度で
1 時間反応させて室温で液状の硬化性樹脂 B-51 を製造した。

15 (合成例 52)

反応容器に窒素雰囲気下、アシルアミンを 57 g 投入し、攪拌してい
る中にメチルアクリレート を 86 g 滴下した。滴下終了後、40℃で 4
8 時間反応させて反応物 PB-52-A を得た。

別の反応容器に、窒素雰囲気中で IPDI を 111 g 投入し、攪拌し
20 ながら N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン (商品
名: KBM573、信越化学工業社製) 128 g を滴下した。滴下終了
後、50℃で 10 日間反応させて反応物 PB-52-B を得た。

更に、別の反応容器に、窒素雰囲気中で、上述の反応物 PB-52-A
を 238 g 入れ、上述の反応物 PB-52-B を 72 g 滴下混合した。

更に、50℃で7日間反応させて反応物PB-52-Cを得た。

又、別の反応容器に、窒素雰囲気中で、上述の反応物PB-52-C
62g及び1, 5-ジメルカプト-3-チアペンタン（商品名：DMD
S、丸善化学社製）15gを入れて混合し、90℃まで昇温して温度を
5 保持し、AIBN2gとトルエン10gとの混合溶液を3時間掛けて滴
下し、反応物PB-52-Dを得た。

更に、別の反応容器に、両末端がアリル基のポリオキシアルキレン（数
平均分子量8, 000）300g及び上述の反応物PB-52-Dを5
5 g入れ、窒素雰囲気中、90℃まで昇温して温度を保持し、AIBN
10 2gとトルエン10gとの混合溶液を3時間掛けて滴下した。更に、同
温度で1時間反応させて室温で液状の硬化性樹脂B-52を製造した。

（合成例53）

窒素雰囲気下、反応容器に両末端がアリル基のポリオキシアルキレン
（数平均分子量8, 000）を400g及びγ-メルカプトプロピルト
15 リメトキシシラン（商品名：KBM803、信越化学工業社製商品名）
21gを入れ、90℃まで昇温した後、AIBN2gとトルエン10g
の混合溶液を2時間掛けて滴下した。更に、同温度で1時間反応させて
室温で液状の硬化性樹脂B-53を製造した。

（合成例54）

20 窒素雰囲気中で、反応容器にアリルグリシジルエーテル114g及び
N-エチルーアミノイソブチルトリメトキシシラン（商品名：A-1 i
n k 15、日本ユニカー社製）221gを投入し、50℃で14日間反
応して反応物PB-54-Aを得た。

上述の反応物PB-54-Aの160gを1, 5-ジメルカプト-3

ーチアペンタン（商品名：DMD S、丸善化学社製）154 gと攪拌混合し、90℃まで昇温して温度を保持し、AIBN 2 gとトルエン10 gとの混合溶液を3時間掛けて滴下した後、未反応の1, 5-ジメルカプト-3-チアペンタンを減圧留去して反応物PB-54-Bを得た。

- 5 両末端がアリル基のポリオキシアルキレン（数平均分子量8,000）300 gを上述の反応物PB-54-Bの32 gと共に反応容器に入れ、窒素雰囲気中で90℃まで昇温して温度を保持し、AIBN 2 gとトルエン10 gとの混合溶液を3時間掛けて滴下した。更に、同温度で1時間反応させて室温で液状の硬化性樹脂B-54を製造した。

10 （合成例55）

- 窒素雰囲気中で、反応容器に、アリルグリシジルエーテル114 g、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM803、信越化学工業社製商品名）196 g及びエポキシ樹脂硬化剤（商品名：アンカミンK54、エアプロダクト社製）1 gを投入し、50℃で7日
15 間反応させて反応物PB-55-Aを得た。

- 別の反応容器に、両末端がアリル基のポリオキシアルキレン（数平均分子量8,000）300 g及び1, 5-ジメルカプト-3-チアペンタン（商品名：DMD S、丸善化学社製）24 gを入れ、窒素雰囲気中で90℃まで昇温して温度を保持し、AIBN 2 gとトルエン10 gとの混合溶液を3時間掛けて滴下した。更に、同温度で1時間反応させて
20 反応物PB-55-Bを得た。

上記反応物PB-55-Aの22 gと、上記反応物PB-55-Bの300 gとを攪拌混合し、90℃まで昇温して温度を保持し、AIBN 2 gとトルエン10 gとの混合溶液を3時間掛けて滴下した。更に、9

0℃まで昇温して温度を保持し、同温度で1時間反応させて、室温で液状の硬化性樹脂B-55を製造した。

(合成例56)

窒素雰囲気中で、反応容器にアリルアミン57gを投入し、攪拌しながら、メチルアクリレート86gを滴下した。滴下終了後、40℃で48時間反応させて反応物PB-56-Aを得た。

窒素雰囲気中で、上記反応物PB-56-Aの72gを容器に投入し、攪拌しながら、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(商品名: KBM403、信越化学工業社製)118gを滴下した。滴下終了後、50℃で10日間反応させて反応物PB-56-Bを得た。

窒素雰囲気中で、1,5-ジメルカプト-3-チアペンタン(商品名: DMD S、丸善化学社製)154g及び上記反応物PB-56-Bの180gを反応容器中で攪拌混合し、90℃まで昇温して温度を保持して、AIBN2gとトルエン10gとの混合溶液を3時間掛けて滴下した後、未反応の1,5-ジメルカプト-3-チアペンタンを減圧留去して反応物PB-56-Cを得た。

両末端がアリル基のポリオキシアルキレン(数平均分子量8,000)300g及び上記反応物PB-56-Cの35gを反応容器に入れ、窒素雰囲気中で90℃まで昇温して温度を保持し、AIBN2gとトルエン10gとの混合溶液を3時間掛けて滴下した。更に、同温度で1時間反応させて、室温で液状の硬化性樹脂B-56を製造した。

(合成例57)

アクリル酸ブチル100g、メタクリル酸ラウリル10g、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(商品名: KBM503、信越

化学工業社製) 30 g、重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)(商品名: V-65、和光純薬工業社製) 1.5 gを混合してモノマー溶液を調製した。このモノマー溶液を、窒素雰囲気中にて100℃に加熱しながら、1時間かけて反応容器中のトルエン100 gに滴下し、更に1時間反応させた。更に、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)(商品名: V-65) 0.5 gをトルエン20 gに溶解させた重合開始剤溶液を1.0分かけて滴下し、更に4時間反応させた。その後、トルエンを減圧留去し、室温で液状の硬化性樹脂B-57を得た。

10 (実施例80~92)

合成例45~57で得られた硬化性樹脂B-45~B-57のそれぞれ100 gを、メタクリル酸樹脂粉体(商品名: MR-10G、綜研化学社製、) 40 g、ジメチルシロキサンで疎水処理したシリカエアロゲル(商品名: R-812、日本アエロジル社製) 0.03 gと共にプラネタリーミキサーに入れて、減圧下、100℃で混練して加熱脱水した後、アリルグリシジルエーテル114 g、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(商品名: KBM803、信越化学工業社製商品名) 0.5 g及び三フッ化ホウ素ピペリジン錯体0.2 gを添加し、混練して硬化性樹脂組成物を得た。これらの硬化性樹脂組成物を速やかに密栓容器に充填して密封し、23℃で2週間以上放置した後、温度23℃、相対湿度50~60%で硬化させ、皮張り時間を測定し、それらの結果を表20に示した。

(比較例17)

合成例47で得られた硬化性樹脂B-47の100 gを、メタクリル

- 酸樹脂粉体（商品名：MR-10G、綜研化学社製）40g、ジメチルシロキサンで疎水処理したシリカエアロゲル（商品名：R-812、日本アエロジル社製）0.03gと共にプラネタリーミキサーに入れ、減圧下にて100℃で混練して加熱脱水した後、γ-メルカプトプロピル
- 5 トリメトキシシラン（商品名：KBM803、信越化学工業社製商品名）0.5g及びジアルキル錫ビス（トリエトキシシリケート）（商品名：ネオスタンU-303、日東化成社製）0.2gを添加し、混練して硬化性樹脂組成物を得た。これらの硬化性樹脂組成物を速やかに密栓容器に
- 10 充填して密封し、23℃で2週間以上放置した後、温度23℃、相対湿度50～60%で硬化させ、皮張り時間を測定した。それらの結果を表20に示す。

表 20

	硬化性樹脂	皮張り時間 (分)
実施例80	B-45	2～3
実施例81	B-46	2～3
実施例82	B-47	2～3
実施例83	B-48	2～3
実施例84	B-49	2～3
実施例85	B-50	1～2
実施例86	B-51	1～2
実施例87	B-52	2～3
実施例88	B-53	3～5
実施例89	B-54	2～3
実施例90	B-55	3～5
実施例91	B-56	2～3
実施例92	B-57	20～25
比較例17	B-47	120以上

表 20 に記載した結果から明らかなように、実施例 80～91 の樹脂組成物は、皮張り時間が短い。また、比較例 17 において硬化が極端に遅いのは、ジアルキル錫化合物がメルカプトシランのチオール基により失活したためであると考察される。つまり、硬化触媒として三フッ化ホウ素系化合物を使うと、硬化遅延を伴うことなくメルカプトシラン化合物を接着性付与剤として用いることができる。メルカプトシラン化合物は接着性付与効果大きい(特に金属に対して)ことが知られているが、有機錫化合物を用いると硬化遅延を伴うために現実には使用できないことを考えると、三フッ化ホウ素化合物を硬化触媒として使用することは産業上非常に有用なことである。本発明によれば、メルカプトシラン化合物を接着性付与剤として用いることができ、種々の金属に対して密着性の非常に良好な硬化性樹脂組成物を調製することが可能である。

(合成例 57)

反応容器に、メチルジメトキシシリル基を有するポリオキシアルキレン (商品名: S203、鐘淵化学工業社製) 100 g 及びトルエン 400 g を入れた。他方、アクリル酸ブチル 30 g、メタクリル酸ラウリル 30 g、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (商品名: KBM503、信越化学工業社製) 10 g、及び、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) (商品名: V-65、和光純薬工業社製) 1 g を混合してモノマー溶液を調製した。このモノマー溶液を、窒素雰囲気中にて 100℃ に加熱し、上術の反応容器中に 1 時間かけて滴下し、さらに 1 時間反応させた。その後、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) (商品名: V-65) 0.5 g をトルエン 20 g に溶解させた重合開始剤溶液を 10 分かけて滴下し、

さらに4時間反応させた。その後、トルエンを減圧留去し、硬化性ポリオキシアルキレン重合体と硬化性ビニル重合体の混合物である室温で液状の硬化性樹脂B-58を得た。

(実施例93～97及び比較例18)

- 5 硬化性樹脂B-24又は硬化性樹脂B-58をプラネタリーミキサーに投入し、減圧下にて100℃で1時間混練して加熱脱水し、室温まで冷却した後、表21に示す原料を表21に示す割合(重量部)で添加し、減圧下にて30分間混練して、6種の湿気硬化型接着剤組成物を得た。各接着剤組成物の23℃における粘度を、B型粘度計を用いて測定した。
- 10 結果を表21に示す。

上記の湿気硬化型接着剤組成物を、密閉型の充填装置を用いて容量250mlのアルミラミネートチューブに充填し、23℃にて2週間以上放置した後、皮張り時間及び接着強さを測定した。接着強さは下記の方法により測定した。結果を表21に示す。

15 〈接着強さ〉

- 軟鋼板(25mm×100mm)の表面(25mm×25mm)に、湿気硬化型接着剤組成物0.2gを均一に塗布し、塗布面にただちにアクリル板(25mm×25mm)を貼り合わせ、23℃、相対湿度50～60%にて7日間養生した後、JIS K 6850に準拠して、引
- 20 張りせん断接着強さ(N/mm²)を測定した。

表21に記載した結果から明らかなように、硬化触媒として三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体を用いることで、皮張り時間が格段に速いことが分かる。また、比較例18では、メルカプトシラン化合物により

有機錫触媒が失活して硬化速度が落ち、23℃相対湿度50～60%7日間の条件では十分な硬化状態まで達しなかったと推察される。

産業上の利用可能性

- 5 含珪素特性基を有する硬化性樹脂が、常温において雰囲気中の湿分により極めて速く硬化し、これを用いて常温で硬化させる速硬化性の接着剤、シーリング材、塗料、コーティング剤、目止め剤、注型材、被覆材などが提供され、接合、封止等の作業における効率向上に貢献できる。
- また、加水分解性を有する基を含んだプラスチックの接合、封止に用いた場合にプラスチックが劣化する恐れが解消され、優れた接着性を発揮し、重金属の使用による危険性、有害性等の問題が軽減されるので、これを湿気硬化型接着剤に適用することにより、速硬化性で多種多様な用途に用いることができる新規な無溶剤型接着剤が提供される。種々の金属に対する接着性の向上も可能となり、速硬化性及び接着性に優れた製品が提供される。
- 10
- 15

表 2 1

	実施例						比較例
	93	94	95	96	97	98	
硬化性樹脂B-24	100		100	100		18	
硬化性樹脂B-58		100				100	
ES-GX3440ST ^{*36}					100		
n-ウンデカン		20					
アクトフロ-300 ^{*37}	30						
KC-89S ^{*38}			30	30	30	30	
KBM603 ^{*39}	5	5	5	5	5	5	
KBM803 ^{*40}	5	5	5	5	5	5	
ネオスタンU-830 ^{*41}	2	2	2		2	2	
ネオスタンU-600 ^{*42}				2			
三ッ化ホウ素モノエチルアミン錯体	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		
粘度 (mPa·s)	9,000	12,000	6,500	6,500	5,000	6,500	
皮張り時間	10~15分	15~20分	10~15分	10~15分	20~25分	2時間経っても皮張りせず	
接着強さ (N/mm ²)	5.92	4.57	5.99	5.76	4.01	2.24	

* 3 6 商品名、旭硝子社製のトリアルコキシシリル基を有するポリオキシアルキレン

* 3 7 商品名、綜研化学社製のアルコキシシリル基を含有するアクリルオリゴマー

* 3 8 商品名、信越化学工業社製のアルコキシシリル基を含有するシリコンオリゴマー

* 3 9 商品名、信越化学工業社製のN-β (アミノエチル) γ-アミノプロピルトリメトキシシラン

* 4 0 商品名、信越化学工業社製のγ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン

* 4 1 商品名、日東化成社製のジオクチル錫ジネオデカノエート

請 求 の 範 囲

1. 式： $-SiX^1X^2X^3$ （式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 は加水分解性基であり、同一でも異なっても良い）で表される含珪素特性基を分子内に有する硬化性樹脂と、ハロゲン化金属及びハロゲン化ホウ素からなる群より選択されるルイス酸又は該ルイス酸の錯体とを含有する硬化性樹脂組成物。
2. 前記硬化性樹脂の一部又は全部が、分子内に更に、ウレタン結合、チオウレタン結合、尿素結合、チオ尿素結合、置換尿素結合、置換チオ尿素結合、アミド結合、スルフィド結合、ヒドロキシル基、第2級アミノ基及び第3級アミノ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の極性要素を有する請求の範囲1に記載の硬化性樹脂組成物。
3. 前記硬化性樹脂は、数平均分子量は、500～50,000で、粘度（23℃）が50～600,000 mPa・sである、常温において液状の樹脂である請求の範囲1に記載の硬化性樹脂組成物。
4. 前記含珪素特性基の X^1 、 X^2 、 X^3 は、各々、ハロゲン基、ハイドライド基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基及びアルケニルオキシ基からなる群より選択される加水分解性基である請求の範囲1に記載の硬化性樹脂組成物。

5. 更に、分子内に加水分解性シリル基又はシラノール基とアミノ基とを有するアミノシラン化合物を含有する請求の範囲 1 に記載の硬化性樹脂組成物。

- 5 6. 前記ハロゲン化金属は、塩化チタン (IV)、塩化すず (IV)、塩化ジルコニウム (IV)、塩化アルミニウム (III)、塩化鉄、塩化亜鉛、塩化銅、塩化アンチモン、塩化ガリウム、塩化インジウム、臭化チタン、臭化錫、臭化ジルコニウム、臭化アルミニウム、臭化鉄、臭化亜鉛及び臭化銅からなる群より選択され、前記ハロゲン化ホウ素は、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素及び三ヨウ化ホウ素からなる群より選択される請求の範囲 1 に記載の硬化性樹脂組成物。
- 10

7. 前記ルイス酸は、三フッ化ホウ素である請求の範囲 1 に記載の硬化性樹脂組成物。

15

8. 更に、分子内に加水分解性シリル基又はシラノール基とメルカプト基とを有するメルカプトシラン化合物を含有する請求の範囲 1 に記載の硬化性樹脂組成物。

- 20 9. 前記硬化性樹脂 100 重量部あたり、前記ルイス酸又はルイス酸の錯体を 0.001 重量部～10 重量部の割合で含有する請求の範囲 1 に記載の硬化性樹脂組成物。

10. 更に、有機錫化合物を、前記硬化性樹脂 100 重量部あたり 0.01 重量部～10 重量部の割合で含有する請求の範囲 1 に記載の硬化性樹脂組成物。

5 11. 前記有機錫化合物がジオクチル錫化合物である請求の範囲 10 に記載の硬化性樹脂組成物。

12. 接着剤、シーラント、塗料、コーティング剤、目止め剤、注型材及び被覆材のうちのいずれかとして使用される請求の範囲 1 に記載の硬化性樹脂組成物。

13. 式： $-SiR^1X^1X^2$ （式中、 X^1 、 X^2 は加水分解性基であり、同一でも異なっても良く、 R^1 は炭素数 1～20 個の置換若しくは非置換の有機基を示す）で表される含珪素特性基と、ウレタン結合、チオウレタン結合、尿素結合、チオ尿素結合、置換尿素結合、置換チオ尿素結合、アミド結合、スルフィド結合、ヒドロキシル基、第 2 級アミノ基及び第 3 級アミノ基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の極性要素とを分子内に有する硬化性樹脂と；ハロゲン化金属及びハロゲン化ホウ素からなる群より選択されるルイス酸又は該ルイス酸の錯体とを含有する硬化性樹脂組成物。

14. 前記含珪素特性基の X^1 、 X^2 は、各々、ハロゲン基、ハイドライド基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基及びアルケニルオキシ基

からなる群より選択される加水分解性基であり、前記ハロゲン化金属は、塩化チタン (IV)、塩化すず (IV)、塩化ジルコニウム (IV)、塩化アルミニウム (III)、塩化鉄、塩化亜鉛、塩化銅、塩化アンチモン、塩化ガリウム、塩化インジウム、臭化チタン、臭化錫、臭化ジルコニウム、臭化アルミニウム、臭化鉄、臭化亜鉛及び臭化銅からなる群より選択され、前記ハロゲン化ホウ素は、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素及び三ヨウ化ホウ素からなる群より選択される請求の範囲 1 3 に記載の硬化性樹脂組成物。

10 15. 更に、分子内に加水分解性シリル基又はシラノール基とアミノ基とを有するアミノシラン化合物を含有する請求の範囲 1 3 に記載の硬化性樹脂組成物。

16. 前記ルイス酸は、三フッ化ホウ素である請求の範囲 1 3 に記載の硬化性樹脂組成物。

17. 更に、分子内に加水分解性シリル基又はシラノール基とメルカプト基とを有するメルカプトシラン化合物を含有する請求の範囲 1 3 に記載の硬化性樹脂組成物。

20

18. 式： $-SiX^1X^2X^3$ (式中、 X^1 , X^2 , X^3 は加水分解性基であり、同一でも異なっても良い) で表される含珪素特性基を分子内に有する硬化性樹脂と、ハロゲン化金属及びハロゲン化ホウ素からな

る群より選択されるルイス酸又は該ルイス酸の錯体とを有する常温硬化性接着剤。

19. 使用時に混合される二剤からなり、前記硬化性樹脂と、前記ル
5 イス酸又はルイス酸の錯体とが別体として前記二剤の各々に配される請
求の範囲18に記載の常温硬化性接着剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010549

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTERInt.Cl⁷ C08L101/10, C08K3/16, C08K3/18, C09J201/10, C09K3/00, C09D201/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C09J201/10, C09K3/00, C09D201/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2-233709 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 17 September, 1990 (17.09.90), Claims; page 1, upper right column, lines 8 to 10; page 3, upper left column, line 12 to page 24, upper left column, lines 9; page 28, upper right column, lines 8 to 19; page 28, lower left column, lines 13 to 16; examples (Family: none)	1-4, 6-7, 9, 12-14, 16 5, 8, 10-11, 15, 17-19

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 October, 2004 (13.10.04)Date of mailing of the international search report
02 November, 2004 (02.11.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010549

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4-108863 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 09 April, 1992 (09.04.92), Claims; page 2, lower left column, line 17 to page 11, lower right column, line 4; page 13, lower left column, line 9 to page 14, upper left column, line 7; page 15, upper left column, lines 13 to 14; examples (Family: none)	1-4, 6-7, 9, 12-14, 16, 18-19
Y		5, 8, 10-11, 15, 17
X	JP 4-103668 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 06 April, 1992 (06.04.92), Claims; page 2, lower left column, line 13 to page 7, upper right column, line 6; page 8, upper right column, line 4 to lower right column, line 9; page 9, left column, lines 10 to 11; examples (Family: none)	1-4, 6-7, 9, 12-14, 16, 18-19
Y		5, 8, 10-11, 15, 17
Y	JP 10-204303 A (Kaneka Corp.), 04 August, 1998 (04.08.98), Claims; Par. Nos. [0037] to [0038], [0043] to [0046] & EP 839872 A2 & US 6025445 A2	5, 8, 10-11, 15, 17
Y	WO 2003/29355 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.), 10 April, 2003 (10.04.03), Claims; page 43, line 19 to page 44, line 5; page 46, line 13 to page 49, line 11 & JP 2004/60427 A	5, 10-11, 15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L101/10, C08K3/16, C08K3/18, C09J201/10, C09K3/00, C09D201/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C09J201/10, C09K3/00, C09D201/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2-233709 A (関西ペイント株式会社) 1990. 09. 17, 特許請求の範囲, 第1頁右上欄第8~10行目, 第3頁左上欄第12行目~第24頁左上欄第9行目, 第28頁右上欄第8~19行目, 第28頁左下欄第13~16行目, 実施例 (ファミリーなし)	1-4, 6-7, 9, 12-14, 16
Y		5, 8, 10-11, 15, 17-19
X	JP 4-108863 A (関西ペイント株式会社) 1992. 04. 09, 特許請求の範囲, 第2頁左下欄第17行目~第11頁右下欄第4行目, 第13頁左下欄第9行目~第14頁左上欄第7行目, 第15頁左上欄第13~14行目, 実施例	1-4, 6-7, 9, 12-14, 16, 18-19
Y		5, 8, 10-11,

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 10. 2004

国際調査報告の発送日

02.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

富士 良宏

4 J

8830

電話番号 03-3581-1101 内線 6829

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	(ファミリーなし)	15, 17
X	J P 4-103668 A (関西ペイント株式会社) 1992. 04. 06, 特許請求の範囲, 第2頁左下欄第13行目~第7頁右上欄第6行目, 第8頁右上欄第4行目~同右下欄第9行目, 第9頁左欄第10~11行目, 実施例	1-4, 6-7, 9, 12 -14, 16, 18-19
Y	(ファミリーなし)	5, 8, 10-11, 15, 17
Y	J P 10-204303 A (鐘淵化学工業株式会社) 1998. 08. 04, 特許請求の範囲, 【0037】~【0038】, 【0043】~【0046】 & EP 839872 A2 & US 6025445 A2	5, 8, 10-11, 15, 17
Y	WO 2003/29355 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 2003. 04. 10, 特許請求の範囲, 第43頁第19行目~第44頁第5行目, 第46頁第13行目~第49頁第11行目 & J P 2004/60427 A	5, 10-11, 15.